

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-283865

(43)Date of publication of application : 12.10.2001

---

(51)Int.Cl.

H01M 4/86  
C25B 11/08  
H01M 4/92  
H01M 4/96  
H01M 8/00  
H01M 8/02  
H01M 8/10

---

(21)Application number : 2000-097143

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 31.03.2000

(72)Inventor : KIDAI MASAYUKI  
MORIKAWA HIROBUMI  
NAKAE TAKEJI

---

(54) ELECTRODE CATALYST LAYER, FILM-ELECTRODE COMPLEX AND THEIR  
MANUFACTURING METHOD AND BATTERY USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin electrode catalyst layer with high catalyst utilization efficiency and high output performance by restraining deterioration of performance due to coating defect in forming an electrode catalyst layer and a cost hike due to complicated processes.

SOLUTION: The electrode catalyst layer has a catalyst-polymer complex composed of at least a catalyst layer and a polymer integrally constructed with a holding layer composed of a porous conductive sheet and/or non- conductive cloth, with thickness of 50  $\mu$ m or less.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-283865  
(P2001-283865A)

(43)公開日 平成13年10月12日(2001. 10. 12)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
H 0 1 M 4/86		H 0 1 M 4/86	M 4 K 0 1 1
			H 5 H 0 1 8
C 2 5 B 11/08		C 2 5 B 11/08	Z 5 H 0 2 6
H 0 1 M 4/92		H 0 1 M 4/92	
4/96		4/96	M
審査請求 未請求 請求項の数28 O L (全 21 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-97143(P2000-97143)

(22)出願日 平成12年3月31日(2000. 3. 31)

(71)出願人 000003159  
東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
(72)発明者 希代 聖幸  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式  
会社滋賀事業場内  
(72)発明者 森川 博文  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式  
会社滋賀事業場内  
(72)発明者 中江 武次  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号滋賀殖産  
株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電極触媒層、膜-電極複合体およびそれらの製造方法並びにそれらを用いた燃料電池

(57)【要約】

【課題】 電極触媒層を形成する際の塗工性不良による性能低下および煩雑な工程によるコスト増大を抑制し、薄く、触媒利用効率が高く、高出力性能の得られる電極触媒層を提供すること。

【解決手段】 少なくとも電極触媒とポリマから構成される触媒-ポリマ複合体と、多孔質導電シートおよび／または非導電性布帛を有してなる担持層とが一体となった構造を有し、厚さが50μm以下である電極触媒層。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも電極触媒とポリマから構成される触媒-ポリマ複合体と、多孔質導電シートおよび／または非導電性布帛を有してなる担持層とが一体となった構造を有し、厚さが50 $\mu$ m以下である電極触媒層。

【請求項2】多孔質導電シートが無機導電性繊維を用いた織布構造あるいは不織布構造のものである請求項1に記載の電極触媒層。

【請求項3】非導電性布帛が繊維を用いた織布構造あるいは不織布構造のものである請求項1に記載の電極触媒層。

【請求項4】無機導電性繊維が炭素繊維である請求項2に記載の電極触媒層。

【請求項5】非導電性布帛の繊維がフッ素原子を含有してなる繊維である請求項3に記載の電極触媒層。

【請求項6】触媒-ポリマ複合体が担持層の空隙中に充填されてなる請求項1～5のいずれかに記載の電極触媒層。

【請求項7】電極触媒層の形態が自立可能なシートである請求項1～6のいずれかに記載の電極触媒層。

【請求項8】電極触媒が、白金、パラジウム、金、ルテニウム、及びイリジウムからなる群から選ばれる一種以上の元素を含む請求項1～7のいずれかに記載の電極触媒層。

【請求項9】電極触媒が触媒を担持したカーボンブラックである請求項1～8のいずれかに記載の電極触媒層。

【請求項10】ポリマがフッ素原子を含有するポリマである請求項1～9のいずれかに記載の電極触媒層。

【請求項11】ポリマがプロトン交換基を有するポリマである請求項1～10のいずれかに記載の電極触媒層。

【請求項12】触媒-ポリマ複合体乃至はその前駆体を含む液体を多孔質導電シートまたは非導電性布帛に含浸あるいは塗工することを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の電極触媒層の製造方法。

【請求項13】請求項1～11のいずれかに記載の電極触媒層と、プロトン交換膜と電極基材とから構成される膜-電極複合体。

【請求項14】プロトン交換膜がフッ素原子含有ポリマを有してなる請求項13に記載の膜-電極複合体。

【請求項15】フッ素原子含有ポリマがスルホン酸基を有するフルオロアルキルエーテル側鎖とフルオロアルキル主鎖を有してなるポリマである請求項14に記載の膜-電極複合体。

【請求項16】電極基材が多孔質導電シートである請求項13～15のいずれかに記載の膜-電極複合体。

【請求項17】多孔質導電シートが無機導電性繊維を用いた織布構造あるいは不織布構造である請求項16に記載の膜-電極複合体。

【請求項18】無機導電性繊維が炭素繊維である請求項17に記載の膜-電極複合体。

【請求項19】請求項1～11のいずれかに記載の電極触媒層2枚の間にプロトン交換膜を配置し、前記プロトン交換膜を挟持した電極触媒層を電極基材2枚の間で挟持させて接合することを特徴とする膜-電極複合体の製造方法。

【請求項20】請求項1～11のいずれかに記載の電極触媒層を用いた電気化学装置。

【請求項21】請求項13～18のいずれかに記載の膜-電極複合体を用いた電気化学装置。

【請求項22】請求項1～11のいずれかに記載の電極触媒層を用いた水電解装置。

【請求項23】請求項13～18のいずれかに記載の膜-電極複合体を用いた水電解装置。

【請求項24】請求項1～11のいずれかに記載の電極触媒層を用いた燃料電池。

【請求項25】請求項13～18のいずれかに記載の膜-電極複合体を用いた燃料電池。

【請求項26】固体高分子型電解質を用いる請求項24または25に記載の燃料電池。

【請求項27】請求項24又は25に記載の燃料電池を電力供給源とする移動体。

【請求項28】請求項24又は25に記載の燃料電池を電力供給源とする自動車。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池あるいは種々の電気化学装置に用いられる電極あるいは膜-電極複合体とそれらの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】燃料電池は、低排出物、高エネルギー効率で環境への負担の低い発電装置である。このため、近年の地球環境保護への高まりの中で再び脚光を浴びている。従来の大規模発電施設に比べ比較的小規模の分散型発電施設、自動車や船舶など移動体の発電装置として、将来的にも期待されている発電装置である。

【0003】燃料電池には、用いられる電解質の種類により、固体高分子型、リン酸型、固体酸化物型、熔融炭酸塩型、アルカリ型などの種類がある。なかでも固体高分子型燃料電池は、他の燃料電池に比べて、運転温度が低温で起動時間が短く、高出力が得やすい、小型軽量化が見込める、振動に強いなどの特徴を有し移動体の電力供給源に適している。

【0004】燃料電池は、発電を担う反応の起こるアノードとカソードの電極と、アノードとカソード間のイオン伝導体となる電解質とがそれぞれの間でセパレータで挟まれたセルをユニットとして構成されている。電極は、ガス拡散の促進と集（給）電を行う電極基材（集電体とも云う）と、実際に電気化学反応場となる電極触媒層とから構成されている。たとえば固体高分子型燃料電池のアノード電極では、燃料ガスが触媒表面で反応して

プロトンと電子を生じ、電子は電極基材に伝導し、プロトンは電解質のプロトン交換膜へと伝導する。このため、アノード電極には、ガス拡散性、電子電導性、イオン電導性が良好なことが要求される。一方、カソード電極では、酸化ガスが触媒層表面で、電解質から伝導してきたプロトンと、電極基材から伝導してきた電子とが反応して水を生成する。このため、ガス拡散性、電子電導性、イオン電導性ととも、生成した水を効率よく排出することも必要となる。

【0005】このような点から、電極基材（集電体）には導電性を有しガス透過性の良好な多孔質導電シートが用いられてきた。このような多孔質導電シートは、ガス透過性は良好であるが、そのシート上に電極触媒層を塗工すると空孔内への触媒塗液の浸み込む現象が見られた。浸み込んだ触媒は、プロトン交換膜との距離があるためにプロトン伝導性が低下し、また触媒層の膜厚が厚くなるためにガスの拡散性が不良となる。このため、この触媒浸み込み現象により、有効に利用されない触媒が増すこととなる。燃料電池においては貴金属の触媒が用いられるために、有効に使われない触媒が増すことは電極のコストアップに繋がるものである。特に、固体高分子型燃料電池は自動車用途への期待が高い。自動車用途への適応には、性能と共にコストも重要な因子となる。現在の固体高分子型燃料電池は、低コスト化がなされればより一層の普及が見込まれている。

【0006】このため、触媒浸み込みの少ない電極が求められており、種々の提案がなされていた。例えば、多孔性の電極基材の空隙を炭素粒子で充填する、電極基材表面に触媒浸み込み抑制層を設ける、などの公知例として、特開平10-261421号公報、WO98/27606、特開平7-78617号公報、特表平9-501541号公報、特開平10-92439号公報、特開平10-92440号公報などが開示されている。

【0007】また、多孔性の電極基材に塗布することなく、プロトン交換膜上に電極触媒層を設ける、塗工基材に塗布した後に膜に転写するなどの公知例として、J. Electrochem. Soc., 139, L28 (1992)、Electrochimica Acta, 40, 355 (1995)、J. Appl. Electrochem., 22, 1 (1992) などが開示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記の提案においては、電極基材への触媒層の浸み込みは抑制されるものの、燃料電池性能に悪影響を及ぼしていた。多孔性の電極基材の空隙を炭素粒子で充填する、電極基材表面に触媒浸み込み抑制層を設けるなどの方法においては、水素、空気、あるいは加湿のための水蒸気などのガス拡散性を阻害することとなり、拡散分極や活性化分極の増大を来し出力低下を招くことになった。

【0009】また、多孔性の電極基材に塗布せずに、プロトン交換膜上に電極触媒層を設ける、あるいは塗工基材に塗布した後に膜に転写するなどの方法においては、触媒塗液によるプロトン交換膜の膨潤を抑える目的で特殊な工程が必要となり、煩雑な工程を有しコストがかかるという問題があった。

【0010】本発明は、上記課題を解決し、高出力性能が発現され、触媒の利用効率が向上し、触媒量低減による低コスト化電極が得られることを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明において、上記課題を解決するため下記構成を有する。

【0012】すなわち、本発明の電極触媒層は、少なくとも電極触媒とポリマから構成される触媒-ポリマ複合体と、多孔質導電シートおよび／または非導電性布帛を有してなる担持層とが一体となった構造を有し、厚さが50μm以下であることを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態を説明する。

【0014】本発明は、少なくとも電極触媒とポリマから構成される触媒-ポリマ複合体と多孔質導電シート及び／又は非導電性布帛よりなる担持層（以下、単に「担持層」という）とが一体となった構造を有し、厚さが50μm以下であることを特徴とするものであり、ここで用いられる担持層、電極触媒、ポリマなどは特に限定されるものではない。

【0015】本発明において、触媒-ポリマ複合体と担持層が一体となった構造を有していることが特徴である。ここで云う一体となった構造とは、担持層の表面あるいは空隙内部表面に触媒-ポリマ複合体が存在する状態、あるいは担持層の空隙中に触媒-ポリマ複合体が充填されている状態、触媒-ポリマ複合体が担持層を覆っている状態、を指している。また、触媒-ポリマ複合体が厚さ方向に担持層全体に均一に存在している必要はなく、片面に寄った状態で存在していても構わない。但し、厚さ方向とは垂直の方向、即ち、面方向には均一に存在していることが好ましい。

【0016】担持層の多孔質導電性シートが後述のように無機導電性繊維から構成されている場合には、触媒-ポリマ複合体が繊維と繊維の隙間に存在している状態、繊維の周りに存在している状態、繊維と繊維の交差点に存在している状態などが、一体となった構造である。

【0017】本発明の電極触媒層は、触媒-ポリマ複合体と担持層が一体でない場合（つまり担持層と触媒-ポリマ複合体が別々に離れている状態、担持層から触媒-ポリマ複合体の層が分割できる状態）とは異なる。一体でない場合は、多孔質導電シートからなる電極基材上に電極触媒層を設けた状態、あるいは電極触媒層を設けたプロトン交換膜を多孔質導電シートからなる電極基材に

接合した状態となり、従来の電極基材—電極触媒層—プロトン交換膜からなる膜—電極複合体 (MEA) の形態と同じであるために本発明の実施態様とは異なるものである。

【0018】本発明において、電極触媒層の厚さは  $50\mu\text{m}$  以下であることが特徴であり、従来のリン酸型燃料電池において  $100\sim 300\mu\text{m}$  の電極基材と触媒—ポリマ複合体が一体となった電極触媒層とは基本的に異なるものである。固体高分子型燃料電池は高出力が得られることが特徴であり、このためには燃料電池の内部抵抗を低くすることが必要であるが、低電流域での活性化分極による電圧の低下、および高電流域での拡散分極による電圧の低下を抑えることも重要である。いずれの分極を抑えるにも電極触媒層の厚さが薄い方が好ましく、この点から、本発明の電極触媒層の厚さが  $50\mu\text{m}$  以下であることが必要となる。好ましくは  $30\mu\text{m}$  以下、より好ましくは  $20\mu\text{m}$  以下である。ただし、後述のように、非導電性布帛をプレスにより薄膜化を行うこと、あるいは触媒—ポリマ複合体と非導電性布帛とを一体化した後にプレスすること、さらには膜—電極複合体作成時に電極基材と電極触媒層とプロトン交換膜とをプレスすること等、幾つかのプレス工程が行われるために、最終的に使用されるときに電極触媒層の厚さが  $50\mu\text{m}$  以下であることが、本発明の特徴となる。

【0019】本発明において、電極触媒層の厚さは、電極断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察によって確認できる。電極触媒層は金属の電極触媒である場合には、SEMとX線マイクロアナリシス (XMA) を併用 (SEM-XMA) することで、電極触媒層の厚さを求めることが可能である。上記のSEMあるいはSEM-XMA以外にも、特に限定されることなくさまざまな手法で電極触媒層の厚みを求めることは可能である。特に電極触媒層の形態が自立可能なシートであるために、通常の厚み計で測定することが可能である。

【0020】本発明の電極触媒層は、触媒—ポリマ複合体が担持層と一体となっていることが特徴であるために、電極触媒層の形態が自立可能なシートであることも好ましい実施態様となる。従来の電極触媒層は、上述のように多孔質導電シートから成る電極基材上に設ける方法、あるいはプロトン交換膜上に設ける方法で作成されていた。このため、電極触媒層はその完成以前から電極基材あるいはプロトン交換膜と一体であった。本発明の電極触媒層は、触媒—ポリマ複合体が担持層と一体となっているために、電極基材あるいはプロトン交換膜から独立して存在し得ることが特徴である。つまり、担持層が心材としての役割を果たしており、この担持層が強度維持することにより本発明の電極触媒層の形態が自立可能なシート、即ち、他のシートと積層や接合されていなくても、独立したシートとしてその形態を保て、自重程度ではその構成要素が分離・分解しないシートとなるも

のである。ただし、本発明の電極触媒層が種々の電気化学装置に適用される際には、電極基材やプロトン交換膜と接合されて膜—電極複合体 (MEA) となっており、このMEAの状態では電極触媒層はもはやその形態が自立シートであるかの区別は困難である。

【0021】本発明に用いられる担持層としては、電気抵抗が低く、かつ気体が透過しやすい貫通の空隙を有する構造であれば特に限定されることなく用いることが可能である。担持層の多孔質導電シートの構成材としては、たとえば、導電性無機物質を主とするものが挙げられ、この導電性無機物質としては、ポリアクリロニトリルからの焼成体、ピッチからの焼成体、黒鉛及び膨張黒鉛などの炭素材、ステンレススチール、モリブデン、チタンなどが例示される。導電性無機物質の形態は繊維状あるいは粒子状など特に限定されないが、燃料電池などのように電極活物質に気体を用いる電気化学装置に用いる場合、ガス透過性の点から繊維状導電性無機物質 (無機導電性繊維) 特に炭素繊維が好ましい。担持層に関しては、無機導電性繊維を用いた多孔質導電シートとしては、織布あるいは不織布いずれの構造も使用可能である。織布としては、平織、斜文織、朱子織、紋織、綴織など特に限定されることなく用いられる。また、不織布としては、抄紙法、ニードルパンチ法、スパンボンド法、ウォータージェットパンチ法、メルトブロー法など特に限定されることなく用いられる。また編物であっても構わない。これらの布帛において、特に炭素繊維を用いた場合、耐炎化紡績糸を用いた平織物を炭化あるいは黒鉛化した織布、耐炎化糸をニードルパンチ法やウォータージェットパンチ法などによる不織布加工した後に炭化あるいは黒鉛化した不織布、耐炎化糸あるいは炭化糸あるいは黒鉛化糸を用いた抄紙法によるマット不織布などが好ましく用いられる。特に薄く強度のある布帛が得られる点から不織布が好ましい。

【0022】担持層の多孔質導電シートの目付としては、無機導電性繊維特に炭素繊維から作られている場合においては  $1\sim 30\text{g}/\text{m}^2$  であるのが好ましい。  $1\text{g}/\text{m}^2$  未満では多孔質導電シートの強度が低くなる。  $30\text{g}/\text{m}^2$  を超える多孔質導電シートが厚くなり電極触媒層としての性能が低下する。

【0023】担持層の多孔質導電シートの電気抵抗は、シート厚み方向の面積抵抗として  $50\Omega\cdot\text{cm}^2$  以下であることが好ましい。より好ましくは  $1\Omega\cdot\text{cm}^2$  以下、さらにより好ましくは  $100\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  以下である。抵抗が高い場合、特に多孔質導電シートが厚いときには電極触媒層における性能が低下する。

【0024】担持層の多孔質導電シートの電気抵抗  $R$  の測定は、次の方法で行う。幅  $50\text{mm}$ 、長さ  $200\text{mm}$ 、厚み  $1.5\text{mm}$  の表面が平滑な平面を有するガラス状炭素板の片面に、幅  $50\text{mm}$ 、長さ  $200\text{mm}$ 、厚み  $0.1\text{mm}$  の銅箔が貼着した試験電極板を2枚用意す

る。2枚の試験電極板を、実質的に均一な間隔を保ち、ガラス状炭素板の面同士が対向させる。2枚の試験電極板の、それぞれ的一端に電流用の端子を、それぞれ他端に電圧用の端子を設ける。直径46mmの円形に切り出した多孔質導電シートを前記間隙に挿入し、2枚の試験電極板の中央部に載置する。載置したシートに0.98MPaの圧力を作用させるように試験電極板が移動する。電流用の端子から2枚の試験電極板間に1Aの電流を流す。電圧用の端子にて、この時の電圧V(V)を測定する。測定された電圧Vの値から、次式により抵抗R( $m\Omega \cdot cm^2$ )が求められる。

$$R = V \times 2.3 \times 2.3 \times \pi \times 1000$$

ここで、 $\pi$ は円周率である。

【0025】担持層の多孔質導電シートとして、炭素繊維からなる無機導電性繊維を用いている場合、炭素繊維としては、ポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維、フェノール系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維などが例示される。なかでも、PAN系炭素繊維が好ましい。PAN系炭素繊維はピッチ系炭素繊維にくらべて圧縮強さ、引張破断伸度が大きく、折れにくい。このことは、炭素繊維を構成する炭素の結晶化の相異によると考えられる。折れにくい炭素繊維を得るためには、炭素繊維の熱処理温度は2,500℃以下が好ましく、2,000℃以下がより好ましい。

【0026】担持層の多孔質導電シートに用いられる無機導電性繊維の直径は、20 $\mu m$ 以下であるのが好ましい。より好ましいのは12 $\mu m$ 以下、さらに好ましいのは8 $\mu m$ 以下である。繊維径が太いと多孔質導電シートの厚みが厚くなり、電極性能が低下する。

【0027】担持層の多孔質導電シートは、水の滞留によるガス拡散・透過性の低下を防ぐために行う攪水処理、水の排出路を形成するための部分的攪水、親水処理や、抵抗を下げるために行われる炭素粉末の添加等を行うことも好ましい実施態様である。

【0028】本発明の担持層に用いられる非導電性布帛としては、気体が透過しやすい貫通の空隙を有する構造であれば特に限定されることがなく用いることが可能である。非導電性布帛の構成材としては、たとえば、非導電性繊維であれば特に限定されることがなく用いられる。

【0029】担持層の非導電性布帛を構成する非導電性繊維としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体(ETFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフッ化ビニル(PVF)、ポリクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、塩素化ポリエチレン、耐炎化ポリアクリロニトリル、ポリアクリロニトリル、ポリエステル、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレンなど特に限定

されることなく使用可能である。これらの非導電性繊維の中でも、PTFE、FEP、PFA、ETFE、PVDF、PVF、CTFEなどのフッ素原子含有ポリマからなる繊維が、電極反応時の耐食性などの点から好ましいものである。

【0030】担持層の非導電性布帛としては織布あるいは不織布いずれの構造も使用可能である。織布としては、平織、斜文織、朱子織、紋織、綴織など特に限定されることがなく用いられる。また、不織布としては、抄紙法、ニードルパンチ法、スパンボンド法、ウォータージェットパンチ法、メルトブロー法など特に限定されることがなく用いられる。また編物であっても構わない。これらの布帛において、特に平織物、ニードルパンチ法やウォータージェットパンチ法などによる不織布、抄紙法によるマット不織布などが好ましく用いられる。特に多孔質で薄く強度のある布帛が得られる点から不織布が好ましい。

【0031】本発明の特徴は、触媒-ポリマ複合体が担持層(ここでは非導電性布帛)と一体となっていることが特徴であり、従来の非導電性の延伸多孔質PTFEの空隙中に電極触媒と高分子固体電解質を充填した構造とは異なるものである。特に非導電性布帛は、延伸多孔質PTFEに比べて触媒-ポリマ複合体の保持性能が高い。このため延伸多孔質PTFEへの触媒塗布および乾燥が複数回必要であるのに対し、より少ない塗布あるいは含浸工程で済む。また、延伸多孔PTFEがフィルム状であるのに対して、本発明では布帛であるために取り扱い性が良好であり作業性に優れるという特徴を有する。

【0032】担持層の非導電性布帛の厚さは、電極触媒層の厚さと同様に50 $\mu m$ 以下であることが好ましい。また、プレスなどによって非導電性布帛作成時の厚さから薄膜化が可能である。

【0033】担持層の非導電性布帛の目付としては、無機導電性繊維特に炭素繊維から作られている場合には1~60g/m<sup>2</sup>であるのが好ましい。1g/m<sup>2</sup>未満では多孔質導電シートの強度が低くなる。60g/m<sup>2</sup>を超える多孔質導電シートが厚くなり電極触媒層としての性能が低下する。

【0034】担持層の非導電性布帛に用いられる非導電性繊維の直径は、30 $\mu m$ 以下であるのが好ましい。より好ましいのは20 $\mu m$ 以下、さらに好ましいのは10 $\mu m$ 以下である。繊維径が太いと多孔質導電シートの厚みが厚くなり、電極性能が低下する。ただし、上述のように、非導電性布帛をプレスすることも薄膜化の点から好ましいものであり、プレス前の繊維径は特に限定されない。

【0035】担持層の非導電性布帛は、水の滞留によるガス拡散・透過性の低下を防ぐために行う攪水処理、水の排出路を形成するための部分的攪水、親水処理や、抵

抗を下げるために行われる無機導電性粉末の添加等を行うことも好ましい実施態様である。

【0036】担持層の多孔質導電シートは、上述のように無機導電性繊維からなる場合、密度の向上、電気抵抗の低減などの点から、導電性粒子、特に導電性無機粒子を含むことも好ましい実施態様である。このような導電性無機粒子としては、電気抵抗や耐食性の点から炭素材、特に炭素粒子が好ましい。

【0037】このような導電性無機粒子としては、例えば、カーボンブラック粉末、黒鉛粉末、膨張黒鉛粉末、金属粉末、セラミックス粉末などを含んでも良いが、電子導性と耐触性の点から、カーボンブラック、黒鉛質や炭素質の炭素材が好ましく挙げられる。このような炭素材としては、オイルファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラックなどのカーボンブラックが、電子導性と比表面積の大きさから好ましいものである。オイルファーネスブラックとしては、キャボット社製バルカンXC-72、バルカンP、ブラックパールズ880、ブラックパールズ1100、ブラックパールズ1300、ブラックパールズ2000、リーガル400、ライオン社製ケッチェンブラックEC、三菱化学社製#3150、#3250などが挙げられ、アセチレンブラックとしては電気化学工業社製デンカブラックなどが挙げられる。またカーボンブラックのほか、天然の黒鉛、ピッチ、コークス、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、フラン樹脂などの有機化合物から得られる人工黒鉛や炭素などがある。また、これら炭素材を後処理加工した炭素材も用いることが可能である。このような炭素材の中でも、特に、キャボット社製のバルカンXC-72、電気化学工業社製のデンカブラック、ライオン社製のケッチェンブラックなどが電子導性の点から好ましく用いられる。

【0038】なお、担持層に対する導電性粒子の添加量としては、要求される電極特性や用いられる物質の比表面積や電子抵抗などに応じて適宜決められるべきものであり特に限定されない。

【0039】担持層（特に主として多孔質導電シートを有してなる場合）は、上記の導電性粒子のほか、高分子物質を添加することも可能である。これにより圧縮や引張りに強くなり、強度、ハンドリング性を高め、無機導電性物質が担持層から外れたり、担持層の厚み方向を向くのを防止できる。特に、無機導電性短繊維を抄紙して担持層を作成する際には、高分子物質を結着剤として用いることは重要である。高分子物質を結着させる方法としては、無機導電性物質を実質的に二次元平面内において無作為な方向に配向させるときに繊維状、粒状、液状の高分子物質を混合する方法と、無機導電性物質が実質的に二次元平面内において無作為な方向に配向された集合体に繊維状、液状の高分子物質を付着させる方法等がある。

【0040】担持層の無機導電性物質を結着する高分子物質としては、特に限定されるものではないが電極性能の点からフッ素原子を含有する高分子物質が好ましく用いられる。特にポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）などが好ましく用いられる。

【0041】上記のような高分子物質の担持層としての多孔質導電シートに対する含有率は、0.1～50重量%の範囲にあるのが好ましい。多孔質導電シートの電気抵抗を低くするためには、高分子物質の含有率は少ないほうがよいが、0.1重量%未満ではハンドリングに耐える強度が不足し、無機導電性物質の脱落も多くなる。逆に、40重量%を超えると多孔質導電シートの電気抵抗が増えてくるといった問題が生じる。より好ましくは、10～30重量%の範囲である。

【0042】担持層の多孔質導電シートに添加した高分子物質は、200℃以上で焼成することも好ましい実施態様である。焼水処理に用いられる上記のフッ素樹脂は、融点以上に加熱することで、焼水性と結着性が向上する。また、フッ素樹脂以外の高分子物質においても、焼成により結着力が向上するほか、電気抵抗の低下、耐食性の向上が見られる。

【0043】担持層の多孔質導電シートは、上記の炭素繊維などの無機導電性繊維から構成されるほかに、繊維を用いずに導電性粒子のみとポリマを用いて構成されるものでも構わない。このような導電性粒子としては上述のようにカーボンブラックや黒鉛などの炭素粒子が好ましく用いられる。またポリマとしては、上述のようにフッ素原子を含有するものが好ましく用いられる。導電性粒子とポリマの比率は特に限定されるものではない。

【0044】担持層の非導電性布帛は、上記の導電性粒子のほか、高分子物質を添加することも可能である。これにより圧縮や引張りに強くなり、強度、ハンドリング性を高め、無機導電性物質が非導電性布帛から外れるのを防止できる。

【0045】上記のような高分子物質の非導電性布帛に対する含有率は、0.1～50重量%の範囲にあるのが好ましい。非導電性布帛の電気抵抗を低くするためには、高分子物質の含有率は少ないほうがよいが、0.1重量%未満ではハンドリングに耐える強度が不足し、無機導電性物質の脱落も多くなる。より好ましくは、10～30重量%の範囲である。

【0046】担持層の非導電性布帛は、熱処理、延伸、プレスなどの後処理を行うことも好ましい実施態様である。これらの後処理により、薄膜化、空隙率増加、強度増加などの好ましい効果が期待できる。

【0047】本発明の触媒-ポリマ複合体を構成する電極触媒は、特に限定されることなく公知のものを利用す



ることが可能である。本発明の電極触媒層を燃料電池に用いる場合には、特に限定されるものではないが、白金、パラジウム、金、ルテニウム、イリジウムなどの貴金属触媒が好ましく用いられる。また、これらの貴金属触媒の合金、混合物など、2種以上の元素が含まれていても構わない。

【0048】本発明の電極触媒は、電子伝導性を付与し効率よく分散する目的で、導電性粒子に担持された状態で使用されることも好ましい実施態様である。電極触媒を担持する導電性粒子としては、カーボンブラックなどの炭素材が好ましい。このような炭素材としては、オイルファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラックなどのカーボンブラックが、電子伝導性と比表面積の大きさから好ましいものである。オイルファーネスブラックとしては、キャボット社製バルカンXC-72、バルカンP、ブラックパールズ880、ブラックパールズ1100、ブラックパールズ1300、ブラックパールズ2000、リーガル400、ライオン社製ケッチェンブラックEC、三菱化学社製#3150、#3250などが挙げられ、アセチレンブラックとしては電気化学工業社製デンカブラックなどが挙げられる。またカーボンブラックのほか、天然の黒鉛、ピッチ、コークス、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、フラン樹脂などの有機化合物から得られる人工黒鉛や炭素などがある。これらの炭素材の形態としては、粒子状のほか繊維状も用いることができる。また、これら炭素材を後処理加工した炭素材も用いることが可能である。このような炭素材の中でも、特に、キャボット社製のバルカンXC-72が電子伝導性の点から好ましく用いられる。導電性粒子に対する電極触媒の担持量は、5〜80重量%が好ましく、20〜60%が特に好ましい。担持量が少ない場合には電極触媒層が嵩高く厚くなり、多い場合には触媒-ポリマ複合体の分散性が不良となることにより電極性能が低下するので好ましくない。

【0049】本発明の触媒-ポリマ複合体に含まれるポリマとしては、求められる電極性能に応じて適宜選択され、特に限定されるものではないが、フッ素原子を含有するポリマが好ましい。このようなフッ素原子含有ポリマとしては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフッ化ビニル(PVF)など、あるいはこれらの共重合体、これらモノマ単位とエチレンやスチレンなどの他のモノマとの共重合体、さらには、ブレンドなども用いることができる。

【0050】また、本発明の触媒-ポリマ複合体に含まれるポリマとしてプロトン交換基を有するポリマがさら

に好ましく用いられる。プロトン交換基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基などが好適であり好ましく用いられる。なかでも、フルオロアルキルエーテル側鎖とフルオロアルキル主鎖とから構成されるプロトン交換基を有するポリマが最も好ましく用いられる。たとえば、DuPont社製のNafion、旭化成社製のAciplex、旭硝子社製Flemionなどが好ましい。これらのプロトン交換基含有ポリマを溶液または分散液の状態で電極触媒と混合することにより触媒-ポリマ複合体が構成される。この際に、プロトン交換基含有ポリマを溶解あるいは分散化する溶媒は特に限定されるものではないが、プロトン交換基含有ポリマの溶解性の点から極性溶媒が好ましい。プロトン交換基を有する上述のフッ素原子を含むポリマや、エチレンやスチレンなどの他のポリマ、これらの共重合体やブレンドであっても構わない。

【0051】触媒-ポリマ複合体における電極触媒とポリマの比率は、要求される電極特性や用いられるプロトン交換基含有ポリマのイオン電導度などに応じて適宜決められるべきものであり、特に限定されるものではないが、重量比で1〜80%が好ましく、5〜50%がさらに好ましい。ポリマが少ない場合は触媒-ポリマ複合体と担持層が一体となる構造が弱くなることや、イオン伝導度が低くなり、また、多い場合はガス透過性を阻害する点で、いずれも電極性能を低下させる。

【0052】本発明の触媒-ポリマ複合体には、上述の電極触媒、電極触媒担持カーボン、あるいはポリマなどのほかに、種々の物質を添加することも好ましいものである。特に、電子伝導性向上の点から、導電剤を加えることも好ましい実施態様となる。このような導電剤としては、特に限定されるものではないが、上述のカーボンブラックなどの炭素粒子が好ましく用いられる。これら導電剤の添加量としては、要求される電極特性や用いられる物質の比表面積や電子抵抗などに応じて適宜決められるべきものであるが、電極触媒層中の重量比率として1〜80%が好ましく、10〜30%がさらに好ましい。電子伝導体は、少ない場合は電子抵抗が低くなり、多い場合はガス透過性を阻害するほか触媒利用率が低下するなど、いずれも電極性能を低下させる。

【0053】本発明の電極触媒層に含まれる触媒-ポリマ複合体が、三次元網目微多孔質構造を有することも好ましい実施態様である。なお、「三次元網目微多孔構造」とは、触媒-ポリマ複合体が立体的に繋がった三次元状の網目構造を有している状態をいう。

【0054】電極触媒層に含まれる触媒-ポリマ複合体が三次元網目微多孔質構造を有している場合、その微多孔径が0.05〜5 $\mu$ mであることが好ましい。より好ましくは、0.1〜1 $\mu$ mである。微多孔径は、走査型電子顕微鏡(SEM)などで、表面を撮影した写真から、20個以上好ましくは100個以上の平均から求め

ることができ、通常は100個で測定できる。湿式凝固法によって製造された場合の本発明の微多孔質構造の触媒層は、微多孔径の分布が広いのでできるだけ多くの孔径の平均をとることが好ましい。

【0055】三次元網目微多孔質構造の空孔率は、10～95%であることが好ましい。より好ましくは50～90%である。空孔率は、触媒層全体積から多孔質導電シートの占める体積を減じた残りの体積( $V_1$ )から、さらに触媒-ポリマ複合体の占める体積( $V_2$ )を減じたものを $V_1$ で除した百分率(%) ( $= (V_1 - V_2) / V_1 \times 100$ )である。

【0056】電極触媒層に含まれる触媒-ポリマ複合体は、特に湿式凝固法により作成された三次元網目微多孔質構造のものは、空孔率が大きくガス拡散性や生成水の排出が良好であり、かつ電子伝導性やプロトン伝導性も良好である。従来の多孔化では、触媒粒子径や添加ポリマの粒子径を増大させる、あるいは造孔剤を用いて空孔を形成させるなどが行われているが、このような多孔化方式では触媒担持カーボン間やプロトン交換樹脂間の接触抵抗が電極触媒層に比べて大きくなってしまう。それに対して、湿式凝固法による三次元網目微多孔質構造では、触媒担持カーボンを含んだポリマ複合体が三次元網目状になっているので、このポリマ複合体を電子やプロトンが伝導しやすく、さらに微多孔質構造のためガス拡散性や生成水の排出も良好な構造となっている。

【0057】電極触媒層に含まれる触媒-ポリマ複合体が三次元微多孔質構造を有している場合においても、触媒や電子伝導体、プロトン伝導体に用いられる物質は従来と同様の物質を用いることが可能である。ただし、三次元網目微多孔質構造を有する電極触媒層を作成する際に湿式凝固法によることが好ましい。従って、前記の場合、この湿式凝固法に適したポリマを用いることが好ましく、また、触媒粒子を良く分散し、燃料電池内の酸化還元雰囲気で劣化しないポリマを用いることが好ましい。このようなポリマとしては、フッ素原子を含有するポリマが挙げられ、特に限定されるものではないが、たとえば、フルオロアルキルエーテル側鎖とフルオロアルキル主鎖とから構成されるプロトン交換基を有するポリマが最も好ましく用いられ、その他にはポリフッ化ビニル(PVF)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリヘキサフルオロプロピレン(FEP)、ポリパーフルオロアルキルビニルエーテル(PFA)など、あるいはこれらの共重合体、これらモノマ単位とエチレンやスチレンなどの他のモノマとの共重合体(例えば、ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン共重合体)、さらには、ブレンドなども用いることができる。

【0058】この中でも、フルオロアルキルエーテル側鎖とフルオロアルキル主鎖とから構成されるプロトン交換基を有するポリマが最も好ましく、Du Pont社製Nafion、旭化成社製Aciplex、旭硝子社

製Flemionなどを良溶媒(溶解溶媒)としてアルコール、水やその他の極性溶媒に溶かしたものであるいは分散したものが好ましく用いられる。これらの溶液に電極触媒を加えて良く混練し、貧溶媒(凝固溶媒)と接触させることで湿式凝固を行い、三次元微多孔質構造を有する触媒-ポリマ複合体が作成される。良溶媒としては、水、メタノール、エタノール、i-プロパノール、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルスルフォキシド、ジメチルイミダゾリジノンなどの極性溶媒が挙げられ、貧溶媒としては、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどのエステル類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類、などの低誘電率溶媒が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0059】また、触媒-ポリマ複合体のポリマとして、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン共重合体などを用いる場合には、良溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルスルフォキシド、ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルフォキシドなどの非プロトン性極性溶媒が挙げられ、水、メタノール、エタノール、i-プロパノールなどのプロトン性極性溶媒を凝固溶媒とする湿式凝固法を行う。これらのポリマを用いた場合には、電極触媒層内のプロトン伝導性向上のために、上述のプロトン伝導体を添加することが好ましい。

【0060】触媒-ポリマ複合体に用いられるポリマは、上記のフッ素原子を含有するポリマやプロトン交換基を含むポリマを共重合あるいはブレンドして用いることも好ましいものである。特にポリフッ化ビニリデン、ポリ(ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン)共重合体などと、プロトン交換基にフルオロアルキルエーテル側鎖とフルオロアルキル主鎖を有するNafionなどのポリマを、ブレンドすることは電極性能の点から好ましいものである。

【0061】触媒-ポリマ複合体の主たる成分は好適には触媒担持カーボンとポリマであり、それらの比率は必要とされる電極特性に応じて適宜決められるべきであり特に限定されるものではないが、触媒担持カーボン/ポリマの重量比率で5/95～95/5が好ましく用いられる。特に固体高分子型燃料電池用電極触媒層として用いる場合には、触媒担持カーボン/ポリマ重量比率で40/60～85/15が好ましいものである。

【0062】触媒-ポリマ複合体を担持層と一体化させる方法としては、特に限定されるものではないが、含浸法、塗布法などが好ましい方法である。含浸法は、触媒-ポリマ複合体乃至はその前駆体が含まれる液体中に担持層を浸漬し、担持層の空隙中に触媒-ポリマ複合体を浸み込ませることにより行われる。なお、触媒-ポリマ

複合体の前駆体とは、電極触媒層乃至は燃料電池電極の形成が完了するまでには、当該複合体を形成し得るような材料等であり、例えば、触媒とポリマの混合溶液、触媒とポリマの単量体の混合物などが例示できるが特に限定されるものではない。塗布法は、担持層上に触媒-ポリマ複合体が含まれる液体を塗工すること等により行われる。塗工方法については、特に限定されるべきものではないが、ナイフコーター、バーコーター、スプレー、ディップコーター、スピニングコーター、ロールコーター、ダイコーター、カーテンコーター、刷毛塗りなどの一般的な塗布方法が用いられる。含浸法、塗布法のいずれの場合においても、触媒-ポリマ複合体が含まれる液体の溶媒、粘度、固形分などは、担持層の空隙率や構成する物質の表面状態などにより適宜選択されるものであり、特に限定され得るものではない。

【0063】本発明の電極触媒層は、プロトン交換膜と電極基材と共に膜-電極複合体(MEA: Membrane Electrode Assembly)を構成することも本発明の好ましい実施態様である。

【0064】本発明の膜-電極複合体に用いられるプロトン交換膜は特に限定されるものではないが、フッ素原子含有のポリマが、電極内の酸化-還元雰囲気での耐久性という観点から好ましい。また、プロトン交換膜のプロトン交換基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基など特に限定されるものではない。

【0065】このプロトン交換膜は、上記のプロトン交換基、特にスルホン酸基を有する、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの炭化水素系と、フッ素原子含有ポリマ、特にフルオロアルキルエーテル側鎖とフルオロアルキル主鎖とから構成される共重合体のパーフルオロ系に大別され、燃料電池が用いられる用途や環境に応じて適宜選択されるべきものであるが、フッ素原子含有ポリマ、特にパーフルオロ系が燃料電池寿命の点から好ましいものである。また、部分的にフッ素原子置換した部分フッ素膜も好ましく用いられる。パーフルオロ膜では、DuPont社製Nafion、旭化成製Aciplex、旭硝子製Flemion、ジャパングアテックス社製Goa-selectなどが例示され、部分フッ素膜では、トリフルオロスチレンスルホン酸の重合体やポリフッ化ビニリデンにスルホン酸基を導入したものなどがある。また、プロトン交換膜は1種のポリマばかりでなく、2種以上のポリマの共重合体やブレンドポリマ、2種以上の膜を貼り合わせた複合膜、プロトン交換膜を不織布や多孔フィルムなどで補強した膜なども用いることができる。

【0066】本発明の膜-電極複合体に用いられる電極基材としては、電気抵抗が低く、集(給)電を行えるものであればとくに限定されることなく用いることが可能であるが、特に多孔質導電シートにおいて本発明の特徴が発現されるものである。電極基材に用いられる導電性多孔質シートは、前述の電極触媒層に用いられる多孔質

導電シートと何ら異なることなく適用可能である。ただし、電極触媒層に用いられる多孔質導電シートの厚さが $50\mu\text{m}$ 以下であるのに対し、電極基材に用いられる多孔質導電シートの厚さは $50\sim 400\mu\text{m}$ が好ましく用いられるものである。電極基材に用いられる導電性多孔質シートは、ガス透過性が良好であり電気抵抗の低いシートであれば特に限定されることなく用いることが可能である。

【0067】電極基材の構成材としては、たとえば、導電性無機物質を主とするものが挙げられ、この導電性無機物質としては、ポリアクリロニトリルからの焼成体、ピッチからの焼成体、黒鉛及び膨張黒鉛などの炭素材、ステンレススチール、モリブデン、チタンなどが例示される。導電性無機物質の形態は繊維状あるいは粒子状など特に限定されないが、燃料電池などのように電極活物質に気体を用いる電気化学装置に用いる場合、ガス透過性の点から繊維状導電性無機物質(無機導電性繊維)特に炭素繊維が好ましい。無機導電性繊維を用いた多孔質導電シートとしては、織布あるいは不織布いずれの構造も使用可能である。たとえば、東レ(株)製カーボンペーパーTGPシリーズ、SOシリーズ、E-TEK社製カーボクロスなどが用いられる。

【0068】本発明に用いられる電極基材としては、厚み方向に $2.9\text{MPa}$ の一樣な面圧を加えたときの厚みが $0.05\sim 0.4\text{mm}$ であるものが好ましい。より好ましくは $0.08\sim 0.2\text{mm}$ である。 $0.05\text{mm}$ より薄い場合、燃料電池に用いる際にセパレータのガス流路に電極基材が埋没し、面方向への拡散・透過性が低くなり、強度が弱く作業性に乏しくなる。 $0.4\text{mm}$ よりも厚い場合、厚み方向の電気抵抗が増えてくる。なお、厚みは、電極基材を均一な厚みで平滑な表面を有する2枚のガラス状炭素板で挟み、 $2.9\text{MPa}$ の一樣な面圧で加圧し、電極基材を挟まないときと挟んだときとのガラス状炭素板の間隔の差から求める。

【0069】電極基材の目付としては $10\sim 220\text{g}/\text{m}^2$ であるのが好ましい。より好ましくは $20\sim 120\text{g}/\text{m}^2$ である。 $10\text{g}/\text{m}^2$ 未満では電極基材の強度が低くなる。また、高分子電解質膜、触媒層、電極基材の一体化時や電池に組んだときに電極基材が薄くなり面方向への拡散・透過効果が不十分になる。 $220\text{g}/\text{m}^2$ を超えると電池に組んだときに電極基材が厚くなり抵抗が大きくなる。

【0070】電極基材の密度は、厚み方向に $2.9\text{MPa}$ の一樣な面圧を加えたときに $0.3\sim 0.8\text{g}/\text{cm}^3$ であるのが好ましい。より好ましいのは $0.35\sim 0.7\text{g}/\text{cm}^3$ であり、さらに好ましいのは $0.4\sim 0.6\text{g}/\text{cm}^3$ である。厚み方向に $2.9\text{MPa}$ の一樣な面圧を加えたときの電極基材の密度は、電極基材の目付と厚み方向に $2.9\text{MPa}$ の一樣な面圧を加えたときの電極基材の厚みから計算によって求める。電極基材

は、拡散・透過性を高くするためには気孔率を高くする必要があるが、厚み方向に2.9MPaの一様な面圧を加えたときの密度が $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ よりも大きくなると気孔率が下がり、拡散・透過性が不十分になる。また、 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ よりも小さいと、厚み方向の抵抗値が大きくなる。

【0071】電極基材は、厚み方向への面圧による加圧を行わない状態で、厚み方向に14cm/秒の空気を透過させたときの圧力損失が、98Pa(10mmAq)以下であるのが電極基材のガス拡散性の点で好ましい。より好ましいのは29Pa(3mmAq)以下であり、さらに好ましいのは9.8Pa(1mmAq)以下である。

【0072】電極基材の引っ張り強さは、 $0.49\text{N}/10\text{mm}$ 幅以上が好ましく、 $1.96\text{N}/10\text{mm}$ 幅以上がより好ましく、 $4.9\text{N}/10\text{mm}$ 幅以上が更に好ましい。引っ張り強さが低いと、電極基材の高次加工において、シートが破損する可能性が増すという問題がある。

【0073】多孔質導電性シートの電気抵抗は、 $100\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、 $50\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下であることがより好ましく、 $15\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下であることが更に好ましい。後述のように撓水性のフッ素樹脂を含む電極基材の電気抵抗は、 $150\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、 $70\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下であることがより好ましく、 $30\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下であることが更に好ましい。

【0074】電極基材には、上記に加え、実質的に二次元平面内において無作為な方向に配向された無機導電性繊維を高分子物質で結着してなる紙状シートを含み、無機導電性繊維の長さが、少なくとも3mmで、かつ、シートの厚みの少なくとも5倍である多孔質導電シートを用いることもできる。ここで、シートの厚みはJISP 8118に準じて測定する。測定時の面圧は13kPaとする。無機導電性繊維が実質的に二次元平面内において配向されているということの意味は、無機導電性繊維がおおむね一つの面を形成するように横たわっているという意味である。このことにより無機導電性繊維による対極との短絡や無機導電性繊維の折損を防止することができる。

【0075】電極基材の強度やハンドリング性を高くし、無機導電性繊維を実質的に二次元平面内において配向させるために、無機導電性繊維の長さは少なくとも3mm以上が好ましく、より好ましくは4.5mm以上、さらに好ましくは6mm以上とする。3mm未満では、強度、ハンドリング性を保つのが難しくなる。ただし、繊維長の異なる無機導電性繊維を混合することも好ましいものであり、この場合は、長い繊維長の無機導電性繊維が3mm以上であることが好ましく、短い繊維長の無機導電性繊維は3mm未満であっても構わない。また、

無機導電性繊維を実質的に二次元平面内において無作為な方向に配向させるために、無機導電性繊維の長さは電極基材の厚みの5倍以上、好ましくは8倍以上、さらに好ましくは12倍以上とする。5倍未満では、二次元への配向の確保が難しくなる。無機導電性繊維の長さの上限は、実質的に二次元平面内において無作為な方向に配向させるためには30mm以下が好ましく、15mm以下がより好ましく、8mm以下がさらに好ましい。無機導電性繊維が長すぎると分散不良を発生しやすく、多数の繊維が束状のまま残る場合がある。その場合、束状の部分は空隙率が低く、加圧時の厚みが厚くなるために加圧時に高い圧力がかかり、電極基材の破壊や、高分子電解質膜や電極触媒層の局所的な薄層化等の問題が起こりやすくなる。

【0076】電極基材の作成において、無機導電性繊維を実質的に二次元平面内において無作為な方向に配向させる方法としては、液体の媒体中に無機導電性繊維を分散させて抄造する湿式法や、空気中で無機導電性繊維を分散させて降り積もらせる乾式法がある。無機導電性繊維を確実に実質的に二次元平面内において配向させるため、また、無機導電性繊維の強度を高くするためには、湿式法、特にいわゆる抄紙法が好ましい。

【0077】電極基材に用いられる無機導電性繊維が炭素繊維の場合は、ポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維、フェノール系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維などが例示される。なかでも、PAN系炭素繊維が好ましい。PAN系炭素繊維はピッチ系炭素繊維にくらべて圧縮強さ、引張破断伸度が大きく、折れにくい。このことは、炭素繊維を構成する炭素の結晶化の相異によると考えられる。折れにくい炭素繊維を得るためには、炭素繊維の熱処理温度は2,500℃以下が好ましく、2,000℃以下がより好ましい。

【0078】本発明の電極基材中に用いられる炭素短繊維は、直径D( $\mu\text{m}$ )と、引張強さ $\sigma$ (MPa)と、引張弾性率E(MPa)との関係が次式を満足しているのがよい。そのような炭素短繊維からなる電極基材は、壊れにくいのである。すなわち、炭素短繊維の直径が細く、引張強さが強く、引張弾性率が低いほうが炭素短繊維は折れにくく、加圧時に電極基材が壊れにくくなる。

$$\sigma/(E \times D) \geq 0.5 \times 10^{-3}$$

ここで、炭素繊維の引張強さ、引張弾性率はJIS R 7601に準じて測定する。偏平な断面の炭素繊維の場合、長径(a)と短径(b)の平均値 $(a+b)/2$ を直径とする。種類の異なる炭素短繊維が混合されている場合、D、 $\sigma$ 、Eについてそれぞれ重量平均した値を用いる。好ましくは $\sigma/(E \times D) \geq 1.1 \times 10^{-3}$ であり、より好ましくは $\sigma/(E \times D) \geq 2.4 \times 10^{-3}$ である。

【0079】炭素短繊維の引張破断伸度は、電極基材の強度のため、0.7%以上であるのが好ましく、より好

ましくは1.2%以上であり、さらに好ましくは1.8%以上である。引張破断伸度は引張強さ(σ)を引張弾性率(E)で除した値である。

【0080】電極基材に用いられる無機導電性繊維の直径は、20μm以下であるのが好ましい。より好ましいのは12μm以下、さらに好ましいのは8μm以下である。電極基材の表面には、無機導電性繊維の直径の5～10倍の直径の空隙が観察される。この空隙は繊維径が太くなると大きくなる。

【0081】電極基材に用いられる無機導電性繊維の体積抵抗率は、電極基材の低抵抗化のため200μΩ・m以下が好ましく、50μΩ・m以下がより好ましく、15μΩ・m以下がさらに好ましい。無機導電性繊維の体積抵抗率の測定はJIS R7601に準じて行う。前記測定処方では定められた繊維長さが得られない場合、得られた繊維長さで測定を行う。

【0082】電極基材は、水の滞留によるガス拡散・透過性の低下を防ぐために行う攪水処理、水の排出路を形成するための部分的攪水、親水処理や、抵抗を下げるために行われる炭素質粉末の添加等を行うことも好ましい実施態様である。

【0083】電極基材は、上述のように導電性無機繊維からなる多孔質導電シートを用いる場合、圧縮時の厚み低下抑制、密度の向上、電気抵抗の低減などの点から、導電性粒子、特に導電性無機粒子を含むことも好ましい実施態様である。このような導電性無機粒子としては、電気抵抗や耐食性の点から炭素材、特に炭素粒子が好ましい。

【0084】特に、柔軟性を有する導電性無機粒子がシート状に配列されてなる多孔質導電シートを電極基材に用いることも好ましい。これにより構成成分の脱落が少ない、あるいは、機械的力が作用しても壊れ難く、電気抵抗が低く、かつ、安価な電極基材を提供するという目的が可能となる。特に、柔軟性を有する導電性無機粒子として、膨張黒鉛粒子を用いることで上記目的が達成可能である。

【0085】ここで、膨張黒鉛粒子とは、黒鉛粒子が、硫酸、硝酸などにより層間化合物化された後、急速に加熱することにより膨張せしめられて得られる黒鉛粒子をいう。通常、膨張黒鉛粒子の結晶構造における層間距離は、原料黒鉛粒子のその約50～500倍である。

【0086】膨張黒鉛粒子は、それ自体、形状の変形性に富む。この性質は、柔軟性と云う言葉で表現される。この柔軟性は、膨張黒鉛粒子とそれに隣接する他の物体に対する膨張黒鉛粒子の形態的融和性により観察される。この形態的融和性は、膨張黒鉛粒子同士が、少なくとも一部が重なり合った状態で加圧作用を受けると、加圧状態に応じて、互いに変形し、粒子同士が少なくとも部分的に接合することにより観察される。また、この形態的融和性は、膨張黒鉛粒子と、気体透過性が確保され

る状態でそれらがシート状に配列せしめられる場合に用いられる補助材(例えば、カーボンブラックなどの従来用いられている柔軟性を有しない導電性無機粒子、あるいは、炭素繊維などの従来用いられている無機導電性繊維)とが、共に加圧された場合、膨張黒鉛粒子が、補助材の外形状に沿って、変形され、この補助材に接合されることにより観察される。

【0087】本発明の電極基材は、柔軟性を有する導電性微粒子に加えて、他の導電性粒子や導電性繊維を含むことも好ましい実施態様であるが、この導電性繊維と導電性粒子の双方が、無機材料からなることにより、耐熱性、耐酸化性、耐溶出性に優れた電極基材が得られる。柔軟性を有しない導電性無機粒子としては、例えば、カーボンブラック粉末、黒鉛粉末、金属粉末、セラミックス粉末などを含んでも良いが、電子導性と耐触性の点から、カーボンブラック、黒鉛質や炭素質の炭素材が好ましく挙げられる。このような炭素材としては、オイルファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラックなどのカーボンブラックが、電子導性と比表面積の大きさから好ましいものである。オイルファーネスブラックとしては、キャボット社製バルカンXC-72、バルカンP、ブラックパールズ880、ブラックパールズ1100、ブラックパールズ1300、ブラックパールズ2000、リーガル400、ライオン社製ケッチェンブラックEC、三菱化学社製#3150、#3250などが挙げられ、アセチレンブラックとしては電気化学工業社製デンカブラックなどが挙げられる。またカーボンブラックのほか、天然の黒鉛、ピッチ、コークス、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、フラン樹脂などの有機化合物から得られる人工黒鉛や炭素などがある。また、これら炭素材を後処理加工した炭素材も用いることが可能である。このような炭素材の中でも、特に、キャボット社製のバルカンXC-72、電気化学工業社製のデンカブラック、ライオン社製のケッチェンブラックなどが電子導性の点から好ましく用いられる。

【0088】なお、電極基材に対する導電性粒子の添加量としては、要求される電極特性や用いられる物質の比表面積や電子抵抗などに応じて適宜決められるべきものであるが、電極基材中の重量比率として1～80%が好ましく、20～60%がさらに好ましい。電子伝導体は、少ない場合は電子抵抗が低くなり、多い場合はガス透過性を阻害するなど、いずれも電極性能を低下させる。

【0089】電極基材は、上記の導電性粒子のほか、高分子物質を添加することも可能である。これにより圧縮や引張りに強くなり、強度、ハンドリング性を高め、無機導電性物質が電極基材から外れたり、電極基材の厚み方向を向くのを防止できる。特に、無機導電性短繊維を抄紙して多孔質導電シートからなる電極基材を作成する

際には、高分子物質を結着剤として用いることは重要である。高分子物質を結着させる方法としては、無機導電性物質を実質的に二次元平面内において無作為な方向に配向させるときに繊維状、粒状、液状の高分子物質を混合する方法と、無機導電性物質が実質的に二次元平面内において無作為な方向に配向された集合体に繊維状、液状の高分子物質を付着させる方法等がある。液状の概念には、高分子物質が溶解している溶液と共に、溶媒中に高分子物質の微粒子が分散して実質的に液体として取り扱うことができるものも含まれる。

【0090】無機導電性物質を結着する高分子物質としては、炭素またはケイ素を主鎖に持つ高分子物質が好ましく、たとえば、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリ酢酸ビニル（酢ビ）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル樹脂、ポリウレタン等の熱可塑性樹脂や、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂のほか、熱可塑性エラストマー、ブタジエン・スチレン共重合体（SBR）、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体（NBR）等のエラストマー、ゴム、セルロース、パルプ等を用いることができる。フッ素樹脂等の撥水性の樹脂を用い、無機導電性物質の結着と同時に電極基材の撥水化処理を行ってもよい。

【0091】本発明の膜-電極複合体が固体高分子型燃料電池として用いられる場合、カソード（空気極、酸素極）において、電極反応生成物としての水や、電解質を浸透した水が発生する。また、アノード（燃料極）においては、高分子電解質膜の乾燥防止のために燃料を加湿して供給する。これらの水の結露と滞留、水による高分子物質の膨潤が電極反応物を供給する際の妨げになるので、電極基材に含まれる高分子物質の吸水率は低いほうがよい。好ましくは20%以下、より好ましくは7%以下である。

【0092】このような点から、電極基材には撥水性の高分子を含むことも好ましい実施態様である。特にポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）などのフッ素原子を含有するポリマ（フッ素樹脂）が高い撥水性を有するため好ましく用いられる。

【0093】上記のような高分子物質の電極基材に対する含有率は、0.1～50重量%の範囲にあるのが好ましい。電極基材の電気抵抗を低くするためには、高分子物質の含有率は少ないほうがよいが、0.1重量%未満ではハンドリングに耐える強度が不足し、無機導電性物質の脱落も多くなる。逆に、50重量%を超えると電極

基材の電気抵抗が増えてくるといった問題が生じる。より好ましくは、10～30重量%の範囲である。

【0094】電極基材に添加した高分子物質は、200℃以上で焼成することも好ましい実施態様である。焼成処理に用いられる上記のフッ素樹脂は、融点以上に加熱することで、撥水性と結着性が向上する。また、フッ素樹脂以外高分子物質においても、焼成により結着力が向上するほか、電気抵抗の低下、耐食性の向上が見られる。特にフッ素樹脂以外高分子物質においては、耐酸化性に乏しい場合があり、燃料電池などの電気化学装置用電極として用いる際には、使用中に電極性能の低下をもたらす可能性がある。このため、電極作成時には結着剤として高分子物質を用い、電極として使用する前に焼成して炭化乃至は分解除去等の処理をしておくことが好ましい。

【0095】本発明の膜-電極複合体の製造方法としては、特に限定されるものではない。一般的には、電極基材、電極触媒層、プロトン交換膜、電極触媒層、電極基材の順で積層して接合するが、この接合条件についても電極触媒層あるいは電気化学装置の特性に応じて適宜決められるべきものである。接合方法としては、加温プレスが好ましい方法であり、この条件についても特に限定されるものではないが、プレス温度は20℃～200℃、プレス圧力は1MPa～20MPaである。

【0096】本発明の電極触媒層と電極基材とからなる電極、あるいは該電極とプロトン交換膜からなる膜-電極複合体（MEA）は、種々の電気化学装置に適応することができる。なかでも燃料電池や水電解槽が好ましく、さらに燃料電池のなかでも固体高分子型燃料電池に好適である。燃料電池には、水素を燃料とするものとメタノールなどの炭化水素を燃料とするものがあるが、特に限定されることなく用いることができる。

【0097】さらに、本発明の電極触媒層を用いた燃料電池の用途としては、特に限定されることなく考えられるが、固体高分子型燃料電池において有用な用途である移動体の電力供給源が好ましいものである。特に、乗用車、バス、トラックなどの自動車や船舶、鉄道なども好ましい移動体である。

【0098】

【実施例】以下本発明の詳細につき実施例を用いてさらに説明する。

【0099】実施例1

（1）多孔質導電シートの作成

PAN系炭素繊維（東レ製トレカT-300）を3mmに裁断した。この短繊維炭素繊維をポリビニルアルコール繊維とともに水に分散させた。この分散液を金網上に抄紙することにより炭素繊維抄紙体を作成した。

【0100】次にこの抄紙体をPFAディスパージョン（ダイキン工業社製ネオフロンPFAディスパージョン）に含浸し、乾燥した。さらに、370℃で3時間熱

処理を行い、PFAが3重量%付着したPAN系炭素短繊維からなる多孔質導電シートを作成した。この多孔質導電シートの目付は3 g/cm<sup>2</sup>、厚さは20 μmであった。

#### 【0101】(2) 触媒-ポリマ複合体の作成

市販のAldrich社製Nafion溶液(5重量%) 5 gに触媒担持カーボン(触媒; Pt、カーボン; Cabot社製VulcanXC-72、白金担持量; 30 wt%) 2 gとi-プロパノールを加え、良く攪拌して触媒-ポリマ複合体を含む分散液を調製した。

#### 【0102】(3) 触媒層の作成

前記(1)で作成した多孔質導電シートを前記(2)で作成した触媒-ポリマ複合体を含む分散液に含浸後、乾燥させて、多孔質導電シートと触媒-ポリマ複合体が一体構造となった、自立可能なシートの触媒層を作成した。この触媒層は厚み30 μm、白金の付き量; 0.5 mg/cm<sup>2</sup>、Nafionの付き量; 0.2 mg/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0103】(4) 膜-電極複合体(MEA)の作成

前記(3)で作成した触媒層2枚と、電極基材として攪水処理を行った炭素繊維紡績系繊維物(E-TEK社製ELAT、PFAの付き量20%) 2枚、プロトン交換膜としてDu Pont社製Nafion112を用意した。電極基材/触媒層/プロトン交換膜/触媒層/電極基材をこの順で積層し、熱プレス(温度120℃、圧力50 MPa)を行うことで膜-電極複合体を作成した。

#### 【0104】(5) 燃料電池評価

前記(4)で作成した膜-電極複合体をセパレータに挟み固体高分子型燃料電池セルを作成した。この燃料電池セルをセル温度; 60℃、燃料ガス; 水素、酸化ガス; 空気、ガス利用率; アノード70%/カソード40%において電流-電圧(I-V)測定を行ったところ、最高出力は、600 mW/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0105】比較例1

##### (1) 触媒層の塗工

実施例1(2)において、i-プロパノールを加えずに作成した触媒-ポリマ複合体を含んだ分散液を、実施例1で使用した電極基材上にスクリーン塗工、乾燥することにより触媒層(厚み40 μm、白金の付き量; 0.5 mg/cm<sup>2</sup>、Nafionの付き量; 0.2 mg/cm<sup>2</sup>)つき電極基材を作成した。

#### 【0106】(2) 膜-電極複合体の作成および評価

前記(1)で作成した触媒層つき電極基材2枚と実施例1で使用したプロトン交換膜を用意した。触媒層をプロトン交換膜に対向させて、触媒層付き電極基材/プロトン交換膜/触媒層付き電極基材をこの順で積層し、実施例1と同様に熱プレスを行うことで膜-電極複合体を作成した。

【0107】この膜-電極複合体を実施例1と同条件にて固体高分子型燃料電池セルを作成および評価した。最

高出力は200 mW/cm<sup>2</sup>であり、実施例1に比べて悪い性能であった。特に活性化分極による電圧低下が大きく、これは触媒塗液の電極基材への浸み込みが原因と考えられる。

#### 【0108】実施例2

##### (1) 多孔質導電シートの作成

PAN系炭素繊維(東レ製トレカT-300)を12 mmと1 mmに裁断した。この12 mmに裁断した短繊維炭素繊維をポリビニルアルコール繊維とともに水に分散させた。この分散液を金網上に抄紙することにより炭素繊維抄紙体を作成した。

【0109】次に、この抄紙体を1 mmに裁断した短繊維炭素繊維を分散したPFAディスパージョン(ダイキン工業社製ネオフロンPFAディスパージョン)に含浸し、乾燥した。さらに、370℃で3時間熱処理を行い、PFAが3重量%付着したPAN系炭素短繊維(12 mmと1 mmの重量比60:40)からなる多孔質導電シートを作成した。この多孔質導電シートの目付は3 g/cm<sup>2</sup>、厚さは15 μmであった。

#### 【0110】(2) 触媒-ポリマ複合体の作成

市販のAldrich社製Nafion溶液(5重量%) 5 gに触媒担持カーボン(触媒; Pt、カーボン; Cabot社製VulcanXC-72、白金担持量; 50 wt%) 1.25 gとi-プロパノールを加え、良く攪拌して触媒-ポリマ複合体を含む分散液を調製した。

#### 【0111】(3) 触媒層の作成

前記(1)で作成した多孔質導電シートを前記(2)で作成した触媒-ポリマ複合体を含む分散液に含浸後、乾燥させて、多孔質導電シートと触媒-ポリマ複合体が一体構造となった、自立可能なシートの触媒層を作成した。この触媒層は厚み20 μm、白金の付き量; 0.5 mg/cm<sup>2</sup>、Nafionの付き量; 0.2 mg/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0112】(4) 膜-電極複合体(MEA)の作成

前記(3)で作成した触媒層2枚と、電極基材として攪水処理を行った炭素繊維紡績系繊維物(E-TEK社製ELAT、PFAの付き量25%) 2枚、プロトン交換膜としてDu Pont社製Nafion112を用意した。電極基材/触媒層/プロトン交換膜/触媒層/電極基材をこの順で積層し、熱プレス(温度120℃、圧力50 MPa)を行うことで膜-電極複合体を作成した。

#### 【0113】(5) 燃料電池評価

前記(4)で作成した膜-電極複合体をセパレータに挟み固体高分子型燃料電池セルを作成した。この燃料電池セルをセル温度; 60℃、燃料ガス; 水素、酸化ガス; 空気、ガス利用率; アノード70%/カソード40%において電流-電圧(I-V)測定を行ったところ、最高出力は、650 mW/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0114】比較例2

##### (1) 多孔質導電シートの作成



PAN系炭素繊維（東レ製トレカT-300）を12mmと1mmに裁断した。この12mmに裁断した短繊維炭素繊維をポリビニルアルコール繊維とともに水に分散させた。この分散液を金網上に抄紙することにより炭素繊維抄紙体を作成した。

【0115】次に、この抄紙体を1mmに裁断した短繊維炭素繊維を分散したPFAディスパージョン（ダイキン工業社製ネオフロンPFAディスパージョン）に含浸し、乾燥した。さらに、370℃で3時間熱処理を行い、PFAが3重量%付着したPAN系炭素短繊維（12mmと1mmの重量比60:40）からなる多孔質導電シートを作成した。この多孔質導電シートの目付は20g/m<sup>2</sup>、厚さは80μmであった。

【0116】（2）触媒-ポリマ複合体の作成  
市販のAldrich社製Nafion溶液（5重量%）5gに触媒担持カーボン（触媒；Pt、カーボン；Cabot社製VulcanXC-72、白金担持量；50wt%）1.25gとi-ブタンノールを加え、良く攪拌して触媒-ポリマ複合体を含む分散液を調製した。

【0117】（3）触媒層の作成  
前記（1）で作成した多孔質導電シートを前記（2）で作成した触媒-ポリマ複合体を含む分散液に含浸後、乾燥させて、多孔質導電シートと触媒-ポリマ複合体が一体構造となった、自立可能なシートの触媒層を作成した。この触媒層は厚み80μm、白金の付き量；0.5mg/cm<sup>2</sup>、Nafionの付き量；0.2mg/cm<sup>2</sup>であった。

【0118】（4）膜-電極複合体（MEA）の作成  
前記（3）で作成した触媒層2枚を用い、実施例2と同様に膜-電極複合体を作成した。

【0119】（5）燃料電池評価  
前記（4）で作成した膜-電極複合体をセパレータに挟み固体高分子型燃料電池セルを作成し、実施例2と同条件で電流-電圧（I-V）測定を行ったところ、最高出力は、350mW/cm<sup>2</sup>であり、活性化分極と拡散分極が大きく性能は不良であった。

#### 【0120】実施例3

##### （1）多孔質導電シートの作成

PAN系炭素繊維（東レ製トレカT-300）を6mmに裁断した。この6mmに裁断した短繊維炭素繊維をポリビニルアルコール繊維とともに水に分散させた。この分散液を金網上に抄紙することにより炭素繊維抄紙体を作成した。

【0121】次に、この抄紙体をカーボンブラックとしてアセチレンブラック（電気化学工業社製デンカブラック）を分散したPFAディスパージョン（ダイキン工業社製ネオフロンPFAディスパージョン）に含浸し、乾燥した。さらに、370℃で3時間熱処理を行い、アセチレンブラックが5重量%、PFAが10重量%付着したPAN系炭素短繊維からなる多孔質導電シートを作成

した。この多孔質導電シートの目付は3g/m<sup>2</sup>、厚さは13μmであった。

【0122】（2）触媒-ポリマ複合体の作成  
市販のAldrich社製Nafion溶液（5重量%）5gに触媒担持カーボン（触媒；Pt、カーボン；Cabot社製VulcanXC-72、白金担持量；40wt%）0.78gとエタノールを加え、良く攪拌して触媒-ポリマ複合体を含む分散液を調製した。

【0123】（3）触媒層の作成  
前記（1）で作成した多孔質導電シートを前記（2）で作成した触媒-ポリマ複合体を含む分散液に含浸後、乾燥させて、多孔質導電シートと触媒-ポリマ複合体が一体構造となった、自立可能なシートの触媒層を作成した。この触媒層は厚み15μm、白金の付き量；0.4mg/cm<sup>2</sup>、Nafionの付き量；0.32mg/cm<sup>2</sup>であった。

【0124】（4）膜-電極複合体（MEA）の作成  
前記（3）で作成した触媒層2枚と、電極基材として撈水処理を行った炭素繊維紡績糸織物（E-TEK社製ELAT、PFAの付き量25%）2枚、プロトン交換膜としてDuPont社製Nafion112を用意した。電極基材/触媒層/プロトン交換膜/触媒層/電極基材をこの順で積層し、熱プレス（温度120℃、圧力40MPa）を行うことで膜-電極複合体を作成した。

【0125】（5）燃料電池評価  
前記（4）で作成した膜-電極複合体をセパレータに挟み固体高分子型燃料電池セルを作成した。この燃料電池セルをセル温度；80℃、燃料ガス；水素、酸化ガス；空気、ガス利用率；アノード70%/カソード40%において電流-電圧（I-V）測定を行ったところ、最高出力は、700mW/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0126】比較例3

##### （1）触媒層の塗工

実施例3（2）において、エタノールを加えずに作成した触媒-ポリマ複合体を含んだ分散液を、実施例3で使用した炭素繊維紡績糸織物電極上にカーボンブラックを塗工した電極基材（アセチレンブラックが80重量%、PFAが20重量%を10mg/cm<sup>2</sup>付着した）上にスクリーン塗工、乾燥することにより触媒層（厚み15μm、白金の付き量；0.4mg/cm<sup>2</sup>、Nafionの付き量；0.32mg/cm<sup>2</sup>）つき電極基材を作成した。

【0127】（2）膜-電極複合体の作成および評価  
前記（1）で作成した触媒層つき電極基材2枚と実施例1で使用したプロトン交換膜を用意した。触媒層をプロトン交換膜に対向させて、触媒層付き電極基材/プロトン交換膜/触媒層付き電極基材をこの順で積層し、実施例3と同様に熱プレスを行うことで膜-電極複合体を作成した。

【0128】この膜-電極複合体を実施例3と同条件に



て固体高分子型燃料電池セルを作成および評価した。最高出力は $400\text{ mW}/\text{cm}^2$ であり、実施例3に比べて悪い性能であった。特にガス拡散性の低下に伴う活性化分極による電圧低下が大きく、これは炭素繊維紡績糸織物電極上にカーボンブラックを塗工したことが原因と考えられる。

#### 【0129】実施例4

##### (1) 多孔質導電シートの作成

PAN系炭素繊維（東レ製トレカT-300）を $3\text{ mm}$ と $0.1\text{ mm}$ に裁断した。この $3\text{ mm}$ に裁断した短繊維炭素繊維をポリビニルアルコール繊維とともに水に分散させた。この分散液を金網上に抄紙することにより炭素繊維抄紙体を作成した。

【0130】次に、この抄紙体を $0.1\text{ mm}$ に裁断した短繊維炭素繊維を分散したPFAディスパージョン（ダイキン工業社製ネオフロンPFAディスパージョン）に含浸し、乾燥した。さらに、 $370^\circ\text{C}$ で3時間熱処理を行い、PFAが3重量%付着したPAN系炭素短繊維（ $3\text{ mm}$ と $0.1\text{ mm}$ の重量比80:20）からなる多孔質導電シートを作成した。この多孔質導電シートの目付は $5\text{ g}/\text{m}^2$ 、厚さは $15\text{ }\mu\text{m}$ であった。

##### 【0131】(2) 触媒-ポリマ複合体の作成

市販のAldrich社製Nafion溶液（5重量%）5gに触媒担持カーボン（触媒；Pt、カーボン；Cabot社製VulcanXC-72、白金担持量；50wt%）0.63gを良く攪拌して触媒-ポリマ複合体を含む分散液を調製した。

##### 【0132】(3) 触媒層の作成

前記(1)で作成した多孔質導電シート上に前記(2)で作成した触媒-ポリマ複合体を含む分散液をスクリーン印刷にて塗工後、乾燥させて、多孔質導電シートと触媒-ポリマ複合体が一体構造となった、自立可能なシートの触媒層を作成した。この触媒層は厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ 、白金の付着量； $0.4\text{ mg}/\text{cm}^2$ 、Nafionの付着量； $0.32\text{ mg}/\text{cm}^2$ であった。

##### 【0133】(4) 電極基材の作成

長さ $12\text{ mm}$ にカットされたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末（東洋炭素（株）製、かさ密度 $0.14\text{ g}/\text{cm}^3$ 、平均粒径 $100$ 乃至 $200\text{ }\mu\text{m}$ ）を、重量比で1:1に混合し、ナトリウムカルボキシメチルセルロース水溶液中に分散した。この分散液を用い、炭素繊維の短繊維に膨張黒鉛粉末が付着したシートを金網上に抄造した。水分を除去する目的で、シートを2枚の汙紙に挟み軽く加圧した。その後、汉紙を外してシートを乾燥した。乾燥後、シートをロールプレスし、多孔質導電シートを製造した。得られたシートは $80\text{ g}/\text{m}^2$ であった。この多孔質導電シートを空気中で $200^\circ\text{C}$ 、30分の熱処理を行った後、PFAディスパージョン（ネオフロンPFAディスパージョン、ダイキン工業株式会社製）を含浸し、2枚の汉紙に挟んで軽く加圧、乾燥した。さらにこのシートを、 $14.7\text{ kPa}$ （ $0.15\text{ k}$

$\text{gf}/\text{cm}^2$ ）で加圧しながら $400^\circ\text{C}$ 、3時間の熱処理を行い、電極基材を製造した。膨張黒鉛の付着量は50重量%、PFAの付着量は15重量%であった。

【0134】(5) 膜-電極複合体（MEA）の作成  
前記(3)で作成した触媒層2枚、前記(4)で作成した電極基材2枚、プロトン交換膜としてDu Pont社製Nafion112を用意した。電極基材/触媒層/プロトン交換膜/触媒層/電極基材をこの順で積層し、熱プレス（温度 $130^\circ\text{C}$ 、圧力 $50\text{ MPa}$ ）を行うことで膜-電極複合体を作成した。

##### 【0135】(6) 燃料電池評価

前記(5)で作成した膜-電極複合体をセパレータに挟み固体高分子型燃料電池セルを作成した。この燃料電池セルをセル温度； $70^\circ\text{C}$ 、燃料ガス；水素、酸化ガス；空気、ガス利用率；アノード70%/カソード40%において電流-電圧（I-V）測定を行ったところ、最高出力は、 $500\text{ mW}/\text{cm}^2$ であった。

##### 【0136】比較例4

##### (1) 触媒層の塗工

実施例4(2)において作成した触媒-ポリマ複合体を含んだ分散液を、実施例4(4)で作成した多孔質導電シート上にカーボンブラックを塗工した電極基材上にスクリーン塗工、乾燥することにより触媒層（厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ 、白金の付着量； $0.4\text{ mg}/\text{cm}^2$ 、Nafionの付着量； $0.32\text{ mg}/\text{cm}^2$ ）つき電極基材を作成した。

##### 【0137】(2) 膜-電極複合体の作成および評価

前記(1)で作成した触媒層つき電極基材2枚と実施例1で使用したプロトン交換膜を用意した。触媒層をプロトン交換膜に対向させて、触媒層付き電極基材/プロトン交換膜/触媒層付き電極基材をこの順で積層し、実施例4と同様に熱プレスを行うことで膜-電極複合体を作成した。

【0138】この膜-電極複合体を実施例4と同条件にて固体高分子型燃料電池セルを作成および評価した。最高出力は $350\text{ mW}/\text{cm}^2$ であり、実施例4に比べて悪い性能であった。特にガス拡散性の低下に伴う活性化分極による電圧低下が大きく、これは炭素繊維紡績糸織物電極上にカーボンブラックを塗工したことが原因と考えられる。

##### 【0139】実施例5

##### (1) 多孔質導電シートの作成

PAN系耐炭化糸を短繊維にカットしてカード化した後、ウォータージェットパンチング法にて不織布加工し、 $1600^\circ\text{C}$ にて炭化処理を行った。この炭素繊維不織布をカーボンブラック（アセチレンブラック；電気化学工業社製デンカブラック）を分散したPTFEディスパージョン（ダイキン工業社製ポリフロンTFEディスパージョン）に含浸し、乾燥した。さらに、 $400^\circ\text{C}$ で3時間熱処理を行い、カーボンブラックが10重量%、

PTFEが20重量%付着したPAN系炭素短繊維不織布からなる多孔質導電シートを作成した。この多孔質導電シートの目付は $3\text{ g/m}^2$ 、厚さは $10\text{ }\mu\text{m}$ であった。

#### 【0140】(2) 触媒-ポリマ複合体の作成

市販のAldrich社製Nafion溶液(5重量%) 5gに触媒担持カーボン(触媒; Pt、カーボン; Cabot社製VulcanXC-72、白金担持量; 50wt%) 0.83gを加えて良く攪拌して触媒-ポリマ複合体を含む分散液を調製した。

#### 【0141】(3) 触媒層の作成

前記(1)で作成した多孔質導電シート上に前記(2)で作成した触媒-ポリマ複合体を含む分散液をスクリーン印刷にて塗工後、乾燥させて、多孔質導電シートと触媒-ポリマ複合体が一体構造となった、自立可能なシートの触媒層を作成した。この触媒層は厚み $15\text{ }\mu\text{m}$ 、白金の付き量;  $0.4\text{ mg/cm}^2$ 、Nafionの付き量;  $0.24\text{ mg/cm}^2$ であった。

【0142】(4) 膜-電極複合体(MEA)の作成  
前記(3)で作成した触媒層2枚と、電極基材として攪水処理を行った炭素繊維ペーパー(東レ製TGP-H-060)2枚、プロトン交換膜としてDu Pont社製Nafion112を用意した。電極基材/触媒層/プロトン交換膜/触媒層/電極基材をこの順で積層し、熱プレス(温度 $150^\circ\text{C}$ 、圧力 $50\text{ MPa}$ )を行うことで膜-電極複合体を作成した。

#### 【0143】(5) 燃料電池評価

前記(4)で作成した膜-電極複合体をセパレータに挟み固体高分子型燃料電池セルを作成した。この燃料電池セルをセル温度;  $80^\circ\text{C}$ 、燃料ガス; 水素、酸化ガス; 空気、ガス利用率; アノード70%/カソード40%において電流-電圧(I-V)測定を行ったところ、最高出力は、 $600\text{ mW/cm}^2$ であった。

#### 【0144】実施例6

##### (1) 多孔質導電シートの作成

PAN系耐炭化系を短繊維にカットしてカード化した後、ウォータージェットパンチング法にて不織布加工し、 $1600^\circ\text{C}$ にて炭化処理を行い、多孔質導電シートを作成した。この多孔質導電シートの目付は $3\text{ g/m}^2$ 、厚さは $10\text{ }\mu\text{m}$ であった。

##### 【0145】(2) 触媒-ポリマ複合体の作成

PTFEディスパーション(ダイキン工業社製ポリフロントFEディスパーション)に触媒担持カーボン(触媒; Pt、カーボン; Cabot社製VulcanXC-72、白金担持量; 50wt%)を加えてよく攪拌して触媒-ポリマ複合体を含む分散液を調製した。

##### 【0146】(3) 触媒層の作成

前記(1)で作成した多孔質導電シート上に前記(2)で作成した触媒-ポリマ複合体を含む分散液に含浸後、乾燥させて、多孔質導電シートと触媒-ポリマ複合体が

一体構造となった、自立可能なシートの触媒層を作成した。この触媒層を市販のAldrich社製Nafion溶液(5重量%)に含浸、乾燥してプロトン交換ポリマを含む触媒層を作成した。この触媒層は厚み $15\text{ }\mu\text{m}$ 、白金の付き量;  $0.4\text{ mg/cm}^2$ 、Nafionの付き量;  $0.2\text{ mg/cm}^2$ 、PTFEの付き量;  $0.2\text{ mg/cm}^2$ であった。

【0147】(4) 膜-電極複合体(MEA)の作成  
前記(3)で作成した触媒層2枚と、電極基材として攪水処理を行った炭素繊維紡績糸織物(E-TEK社製ELAT)2枚、プロトン交換膜としてDu Pont社製Nafion112を用意した。電極基材/触媒層/プロトン交換膜/触媒層/電極基材をこの順で積層し、熱プレス(温度 $140^\circ\text{C}$ 、圧力 $50\text{ MPa}$ )を行うことで膜-電極複合体を作成した。

##### 【0148】(5) 燃料電池評価

前記(4)で作成した膜-電極複合体をセパレータに挟み固体高分子型燃料電池セルを作成した。この燃料電池セルをセル温度;  $70^\circ\text{C}$ 、燃料ガス; 水素、酸化ガス; 空気、ガス利用率; アノード70%/カソード40%において電流-電圧(I-V)測定を行ったところ、最高出力は、 $600\text{ mW/cm}^2$ であった。

#### 【0149】実施例7

##### (1) 多孔質導電シートの作成

ポリフェニレンスルフィド繊維を短繊維にカットしてカード化した後、ニードルパンチング法にて不織布加工して非導電性不織布を作成した。この非導電性布帛をカーボンブラック(アセチレンブラック; 電機化学工業社製デンカブラック)を分散したPVDFのN-メチルピロリドン溶液に含浸し、直ちにメタノールに浸漬することにより湿式凝固を行った。これを乾燥し、PVDFが3重量%付着した多孔質導電シートを作成した。この多孔質導電シートの目付は $4\text{ g/m}^2$ 、厚さは $20\text{ }\mu\text{m}$ であった。

##### 【0150】(2) 触媒-ポリマ複合体の作成

市販のAldrich社製Nafion溶液(5重量%) 5gに触媒担持カーボン(触媒; Pt、カーボン; Cabot社製Black Pearls、白金担持量; 30wt%) 1.0gを加えて良く攪拌して触媒-ポリマ複合体を含む分散液を調製した。

##### 【0151】(3) 触媒層の作成

前記(1)で作成した多孔質導電シートを前記(2)で作成した触媒-ポリマ複合体を含む分散液に含浸後、乾燥させて、多孔質導電シートと触媒-ポリマ複合体が一体構造となった、自立可能なシートの触媒層を作成した。この触媒層は厚み $25\text{ }\mu\text{m}$ 、白金の付き量;  $0.4\text{ mg/cm}^2$ 、Nafionの付き量;  $0.32\text{ mg/cm}^2$ であった。

【0152】(4) 膜-電極複合体(MEA)の作成  
前記(3)で作成した触媒層2枚と、電極基材として攪

水処理を行った炭素繊維ペーパー（東レ製TGP-H-060）2枚、プロトン交換膜としてDu Pont社製Nafion112を用意した。電極基材／触媒層／プロトン交換膜／触媒層／電極基材をこの順で積層し、熱プレス（温度130℃、圧力50MPa）を行うことで膜-電極複合体を作成した。

#### 【0153】（5）燃料電池評価

前記（4）で作成した膜-電極複合体をセパレータに挟み固体高分子型燃料電池セルを作成した。この燃料電池セルをセル温度；70℃、燃料ガス；水素、酸化ガス；空気、ガス利用率；アノード70％／カソード40％において電流-電圧（I-V）測定を行ったところ、最高出力は、600mW/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0154】実施例8

##### （1）多孔質導電シートの作成

PAN系耐酸化糸を短繊維にカットしてカード化した後、ニードルパンチング法にて不織布加工し、1400℃にて炭化処理を行い、多孔質導電シートを作成した。この多孔質導電シートの目付は3g/m<sup>2</sup>、厚さは15μmであった。

##### 【0155】（2）触媒-ポリマ複合体の作成

市販のAldrich社製Nafion溶液（5重量％）を濃縮し、15重量％とした。この溶液5gに触媒担持カーボン（触媒；Pt、カーボン；Cabot社製VulcanXC-72、白金担持量；50wt％）1.88gを加えて良く攪拌して触媒-ポリマ複合体を含む分散液を調製した。

##### 【0156】（3）触媒層の作成

前記（1）で作成した多孔質導電シートを前記（2）で作成した触媒-ポリマ複合体を含む分散液に含浸後、直ちにメタノールに含浸して湿式凝固を行い、乾燥させ、多孔質導電シートと触媒-ポリマ複合体が一体構造となり微多孔質構造を有する自立可能なシートの触媒層を作成した。この触媒層は厚み25μm、白金の付き量；0.3mg/cm<sup>2</sup>、Nafionの付き量；0.24mg/cm<sup>2</sup>であった。

##### 【0157】（4）膜-電極複合体（MEA）の作成

前記（3）で作成した触媒層2枚と、電極基材として攪水処理を行った炭素繊維ペーパー（東レ製TGP-H-060）2枚、プロトン交換膜としてDu Pont社製Nafion112を用意した。電極基材／触媒層／プロトン交換膜／触媒層／電極基材をこの順で積層し、熱プレス（温度150℃、圧力50MPa）を行うことで膜-電極複合体を作成した。

##### 【0158】（5）燃料電池評価

前記（4）で作成した膜-電極複合体をセパレータに挟み固体高分子型燃料電池セルを作成した。この燃料電池セルをセル温度；80℃、燃料ガス；水素、酸化ガス；空気、ガス利用率；アノード70％／カソード40％において電流-電圧（I-V）測定を行ったところ、最高出力は、700mW/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0159】実施例9

##### （1）非導電性布帛の作成

PTFE繊維（東レ製トヨフロン）を3mmに裁断した。この裁断した短繊維PTFEをカルボキシメチルセルロース（CMC）水溶液に分散させた。この分散液を金網上に抄紙することによりPTFE抄紙体を作成した。

【0160】次に、この抄紙体を370℃で3時間加圧熱処理を行い、非導電性布帛を作成した。この非導電性布帛の目付は10g/m<sup>2</sup>、厚さは20μmであった。

##### 【0161】（2）触媒-ポリマ複合体の作成

市販のAldrich社製Nafion溶液（5重量％）5gに触媒担持カーボン（触媒；Pt、カーボン；Cabot社製VulcanXC-72、白金担持量；50wt％）1.25gとi-プロパノールを加え、良く攪拌して触媒-ポリマ複合体を含む分散液を調製した。

##### 【0162】（3）触媒層の作成

前記（1）で作成した非導電性布帛を前記（2）で作成した触媒-ポリマ複合体を含む分散液に含浸後、乾燥させて、非導電性布帛と触媒-ポリマ複合体が一体構造となった、自立可能なシートの触媒層を作成した。この触媒層は厚み20μm、白金の付き量；0.5mg/cm<sup>2</sup>、Nafionの付き量；0.2mg/cm<sup>2</sup>であった。

##### 【0163】（4）膜-電極複合体（MEA）の作成

前記（3）で作成した触媒層2枚と、電極基材として攪水処理を行った炭素繊維紡績糸織物（E-TEK社製ELAT、PFAの付き量25％）2枚、プロトン交換膜としてDu Pont社製Nafion112を用意した。電極基材／触媒層／プロトン交換膜／触媒層／電極基材をこの順で積層し、熱プレス（温度130℃、圧力50MPa）を行うことで膜-電極複合体を作成した。

##### 【0164】（5）燃料電池評価

前記（4）で作成した膜-電極複合体をセパレータに挟み固体高分子型燃料電池セルを作成した。この燃料電池セルをセル温度；60℃、燃料ガス；水素、酸化ガス；空気、ガス利用率；アノード70％／カソード40％において電流-電圧（I-V）測定を行ったところ、最高出力は、650mW/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0165】比較例5

##### （1）触媒層の塗工

実施例9（2）において、i-プロパノールを加えずに作成した触媒-ポリマ複合体を含んだ分散液を、実施例9で使用した電極基材上にスクリーン塗工、乾燥することにより触媒層（厚み30μm、白金の付き量；0.5mg/cm<sup>2</sup>、Nafionの付き量；0.2mg/cm<sup>2</sup>）付き電極基材を作成した。

##### 【0166】（2）膜-電極複合体の作成および評価

前記（1）で作成した触媒層付き電極基材2枚と実施例9で使用したプロトン交換膜を用意した。触媒層をプロ

トン交換膜に対向させて、触媒層付き電極基材／プロトン交換膜／触媒層付き電極基材をこの順で積層し、実施例9と同様に熱プレス（温度130℃、圧力50MPa）を行うことで膜－電極複合体を作成した。

【0167】この膜－電極複合体を実施例1.1と同条件にて固体高分子型燃料電池セルを作成および評価した。最高出力は200mW/cm<sup>2</sup>であり、実施例9に比べて悪い性能であった。特に活性化分極による電圧低下が大きく、これは触媒塗液の電極基材への浸み込みが原因と考えられる実施例10

#### (1) 非導電性布帛の作成

PFA繊維（東レ製トヨフロン）を3mmに裁断した。この裁断した短繊維PFAをCMC水溶液に分散させた。この分散液を金網上に抄紙することによりPFA抄紙体を作成した。

【0168】次に、この抄紙体を280℃で3時間熱処理を行うことにより非導電性布帛を作成した。この非導電性布帛を延伸することで目付は10g/m<sup>2</sup>、厚さは15μmがえられた。

【0169】(2) 触媒－ポリマ複合体の作成  
市販のAldrich社製Nafion溶液（5重量%）5gに触媒担持カーボン（触媒；Pt、カーボン；Cabot社製VulcanXC-72、白金担持量；50wt%）1.25gとエタノールを加え、良く攪拌して触媒－ポリマ複合体を含む分散液を調製した。

#### 【0170】(3) 触媒層の作成

前記(1)で作成した非導電性布帛を前記(2)で作成した触媒－ポリマ複合体を含む分散液に含浸後、乾燥させて、非導電性布帛と触媒－ポリマ複合体が一体構造となった、自立可能なシートの触媒層を作成した。この触媒層は厚み15μm、白金の付き量；0.4mg/cm<sup>2</sup>、Nafionの付き量；0.16mg/cm<sup>2</sup>であった。

【0171】(4) 膜－電極複合体(MEA)の作成  
前記(3)で作成した触媒層2枚と、電極基材として攪水処理を行った炭素繊維紡績糸織物（E-TEK社製ELAT、PFAの付き量25%）2枚、プロトン交換膜としてDuPont社製Nafion112を用意した。電極基材／触媒層／プロトン交換膜／触媒層／電極基材をこの順で積層し、熱プレス（温度130℃、圧力50MPa）を行うことで膜－電極複合体を作成した。

#### 【0172】(5) 燃料電池評価

前記(4)で作成した膜－電極複合体をセパレータに挟み固体高分子型燃料電池セルを作成した。この燃料電池セルをセル温度；60℃、燃料ガス；水素、酸化ガス；空気、ガス利用率；アノード70%/カソード40%において電流－電圧(I-V)測定を行ったところ、最高出力は、650mW/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0173】比較例6

##### (1) 多孔質導電シートの作成

PEP繊維（東レ製トヨフロン）を3mmに裁断した。この3mmに裁断した短繊維PFAをポリビニルアルコール繊維とともに水に分散させた。この分散液を金網上に抄紙することによりPFA繊維抄紙体を作成した。

【0174】次に、この抄紙体を、250℃で3時間熱処理を行い、非導電性布帛を作成した。この多孔質導電シートの目付は40g/m<sup>2</sup>、厚さは80μmであった。

【0175】(2) 触媒－ポリマ複合体の作成  
市販のAldrich社製Nafion溶液（5重量%）5gに触媒担持カーボン（触媒；Pt、カーボン；Cabot社製VulcanXC-72、白金担持量；50wt%）1.25gとエタノールを加え、良く攪拌して触媒－ポリマ複合体を含む分散液を調製した。

#### 【0176】(3) 触媒層の作成

前記(1)で作成した非導電性布帛を前記(2)で作成した触媒－ポリマ複合体を含む分散液に含浸後、乾燥させて、非導電性布帛と触媒－ポリマ複合体が一体構造となった、自立可能なシートの触媒層を作成した。この触媒層は厚み80μm、白金の付き量；0.4mg/cm<sup>2</sup>、Nafionの付き量；0.16mg/cm<sup>2</sup>であった。

【0177】(4) 膜－電極複合体(MEA)の作成  
前記(3)で作成した触媒層2枚を用い、実施例10と同様に膜－電極複合体を作成した。

#### 【0178】(5) 燃料電池評価

前記(4)で作成した膜－電極複合体をセパレータに挟み固体高分子型燃料電池セルを作成し、実施例10と同条件で電流－電圧(I-V)測定を行ったところ、最高出力は、350mW/cm<sup>2</sup>であり、活性化分極が大きく性能は不良であった。

#### 【0179】実施例11

##### (1) 非導電性布帛の作成

PTFE繊維（東レ製トヨフロン）を6mmに裁断した。この6mmに裁断した短繊維PFAをCMC水溶液に分散させた。この分散液を金網上に抄紙することによりPFA繊維抄紙体を作成した。

【0180】次に、この抄紙体をカーボンブラックとしてアセチレンブラック（電気化学工業社製デンカブラック）を分散したPFAディスパージョン（ダイキン工業社製ネオフロンPFAディスパージョン）に含浸し、乾燥した。さらに、370℃で3時間熱処理を行い、カーボンブラックの付き量が10重量%のPTFE短繊維からなる布帛を作成した。この布帛を延伸することで目付は3g/m<sup>2</sup>、厚さは13μmの非導電性布帛を得た。

【0181】(2) 触媒－ポリマ複合体の作成  
市販のAldrich社製Nafion溶液（5重量%）5gに触媒担持カーボン（触媒；Pt、カーボン；Cabot社製VulcanXC-72、白金担持量；40wt%）0.78gとエタノールを加え、良く攪拌して触媒－ポリマ複合体を含む分

散液を調製した。

#### 【0182】(3) 触媒層の作成

前記(1)で作成した布帛を前記(2)で作成した触媒-ポリマ複合体を含む分散液に含浸後、乾燥させて、布帛シートと触媒-ポリマ複合体が一体構造となった、自立可能なシートの触媒層を作成した。この触媒層は厚み $15\mu\text{m}$ 、白金の付き量 $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 、Nafionの付き量 $0.32\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。

【0183】(4) 膜-電極複合体(MEA)の作成  
前記(3)で作成した触媒層2枚と、電極基材として撈水処理を行った炭素繊維紡績糸織物(E-TEK社製ELAT、PFAの付き量25%)2枚、プロトン交換膜としてDu Pont社製Nafion112を用意した。電極基材/触媒層/プロトン交換膜/触媒層/電極基材をこの順で積層し、熱プレス(温度 $130^\circ\text{C}$ 、圧力 $50\text{MPa}$ )を行うことで膜-電極複合体を作成した。

#### 【0184】(5) 燃料電池評価

前記(4)で作成した膜-電極複合体をセパレータに挟み固体高分子型燃料電池セルを作成した。この燃料電池セルをセル温度 $80^\circ\text{C}$ 、燃料ガス;水素、酸化ガス;空気、ガス利用率;アノード70%/カソード40%において電流-電圧(I-V)測定を行ったところ、最高出力は、 $700\text{mW}/\text{cm}^2$ であった。

#### 【0185】実施例12

##### (1) 非導電性布帛の作成

PTFE繊維(東レ製トヨフロン)を $3\text{mm}$ に裁断した。この $3\text{mm}$ に裁断した短繊維PTFE繊維の半分量を取り、これを磨り潰すことによってフィブリル化した叩解PTFEを得た。 $3\text{mm}$ の短繊維PTFEを叩解PTFEをCMC水溶液に分散させ、この分散液を金網上に抄紙することによりPTFE抄紙シートを作成した。

【0186】次に、この抄紙シートを、 $370^\circ\text{C}$ で3時間熱処理後に、延伸を行いPTFEからなる非導電性布帛を作成した。この非導電性布帛の目付は $10\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さは $10\mu\text{m}$ であった。

##### 【0187】(2) 触媒-ポリマ複合体の作成

市販のAldrich社製Nafion溶液(5重量%)5gに触媒担持カーボン(触媒;Pt、カーボン;Cabot社製VulcanXC-72、白金担持量;50wt%) $0.63\text{g}$ を良く攪拌して触媒-ポリマ複合体を含む分散液を調製した。

##### 【0188】(3) 触媒層の作成

前記(1)で作成した多孔質導電シート上に前記(2)で作成した触媒-ポリマ複合体を含む分散液をスクリーン印刷にて塗工後、乾燥させて、多孔質導電シートと触媒-ポリマ複合体が一体構造となった、自立可能なシートの触媒層を作成した。この触媒層は厚み $20\mu\text{m}$ 、白金の付き量 $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 、Nafionの付き量 $0.32\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。

##### 【0189】(4) 電極基材の作成

長さ $12\text{mm}$ にカットされたPAN系炭素繊維の短繊維

と膨張黒鉛粉末(東洋炭素(株)製、かさ密度 $0.14\text{g}/\text{cm}^3$ 、平均粒径 $100$ 乃至 $200\mu\text{m}$ )を、重量比で1:1に混合し、ナトリウムカルボキシメチルセルロース水溶液中に分散した。この分散液を用い、炭素繊維の短繊維に膨張黒鉛粉末が付着したシートを金網上に抄造した。水分を除去する目的で、シートを2枚の沓紙に挟み軽く加圧した。その後、沓紙を外してシートを乾燥した。乾燥後、シートをロールプレスし、多孔質導電シートを製造した。得られたシートは $80\text{g}/\text{m}^2$ であった。この多孔質導電シートを空气中で $200^\circ\text{C}$ 、30分の熱処理を行った後、PFAディスパージョン(ネオフロンPFAディスパージョン、ダイキン工業株式会社製)を含浸し、2枚の沓紙に挟んで軽く加圧、乾燥した。さらにこのシートを、 $14.7\text{kPa}$ ( $0.15\text{kgf}/\text{cm}^2$ )で加圧しながら $400^\circ\text{C}$ 、3時間の熱処理を行い、電極基材を製造した。PFAの付き量は15重量%であった。

【0190】(5) 膜-電極複合体(MEA)の作成  
前記(3)で作成した触媒層2枚、前記(4)で作成した電極基材2枚、プロトン交換膜としてDu Pont社製Nafion112を用意した。電極基材/触媒層/プロトン交換膜/触媒層/電極基材をこの順で積層し、熱プレス(温度 $130^\circ\text{C}$ 、圧力 $50\text{MPa}$ )を行うことで膜-電極複合体を作成した。

##### 【0191】(6) 燃料電池評価

前記(5)で作成した膜-電極複合体をセパレータに挟み固体高分子型燃料電池セルを作成した。この燃料電池セルをセル温度 $70^\circ\text{C}$ 、燃料ガス;水素、酸化ガス;空気、ガス利用率;アノード70%/カソード40%において電流-電圧(I-V)測定を行ったところ、最高出力は、 $500\text{mW}/\text{cm}^2$ であった。

#### 【0192】実施例13

##### (1) 非導電性布帛の作成

PAN系耐炎化糸を短繊維にカットしてカード化した後、ウォータージェットパンチング法にて不織布加工した。この耐炎化不織布の目付は $10\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さは $20\mu\text{m}$ であった。

##### 【0193】(2) 触媒-ポリマ複合体の作成

市販のAldrich社製Nafion溶液(5重量%)5gに触媒担持カーボン(触媒;Pt、カーボン;Cabot社製VulcanXC-72、白金担持量;50wt%) $0.83\text{g}$ を加えて良く攪拌して触媒-ポリマ複合体を含む分散液を調製した。

##### 【0194】(3) 触媒層の作成

前記(1)で作成した多孔質導電シート上に前記(2)で作成した触媒-ポリマ複合体を含む分散液をスクリーン印刷にて塗工、乾燥後に、ロールプレスにより加圧処理を行い、非導電性布帛と触媒-ポリマ複合体が一体構造となった、自立可能なシートの触媒層を作成した。この触媒層は厚み $10\mu\text{m}$ 、白金の付き量 $0.4\text{mg}/$

cm<sup>2</sup>、Nafionの付き量；0.24mg/cm<sup>2</sup>であった。

【0195】(4) 膜-電極複合体(MEA)の作成  
前記(3)で作成した触媒層2枚と、電極基材として撈水処理を行った炭素繊維ペーパー(東レ製TGP-H-060)2枚、プロトン交換膜としてDu Pont社製Nafion112を用意した。電極基材/触媒層/プロトン交換膜/触媒層/電極基材をこの順で積層し、熱プレス(温度130℃、圧力50MPa)を行うことで膜-電極複合体を作成した。

【0196】(5) 燃料電池評価

前記(4)で作成した膜-電極複合体をセパレータに挟み固体高分子型燃料電池セルを作成した。この燃料電池セルをセル温度；80℃、燃料ガス；水素、酸化ガス；空気、ガス利用率；アノード70%/カソード40%において電流-電圧(I-V)測定を行ったところ、最高出力は、600mW/cm<sup>2</sup>であった。

【0197】実施例14

(1) 非導電性布帛の作成

PTFE抄紙体(巴川製紙製トミーファイレックFP-50)を延伸し、目付は5g/m<sup>2</sup>、厚さは15μmの非導電性布帛を作成した。

【0198】(2) 触媒-ポリマ複合体の作成

PTFEディスパージョン(ダイキン工業社製ポリフロンTFEディスパージョン)に触媒担持カーボン(触媒；Pt、カーボン；Cabot社製VulcanXC-72、白金担持量；50wt%)を加えてよく攪拌して触媒-ポリマ複合体を含む分散液を調製した。

【0199】(3) 触媒層の作成

前記(1)で作成した非導電性布帛を前記(2)で作成した触媒-ポリマ複合体を含む分散液に含浸後、乾燥させて、非導電性布帛と触媒-ポリマ複合体が一体構造となった、自立可能なシートの触媒層を作成した。この触媒層を市販のAldrich社製Nafion溶液(5重量%)に含浸、乾燥してプロトン交換ポリマを含む触媒層を作成した。この触媒層は厚み15μm、白金の付き量；0.4mg/cm<sup>2</sup>、Nafionの付き量；0.2mg/cm<sup>2</sup>であった。

【0200】(4) 膜-電極複合体(MEA)の作成  
前記(3)で作成した触媒層2枚と、電極基材として撈水処理を行った炭素繊維紡績糸織物(E-TEK社製ELAT)2枚、プロトン交換膜としてDu Pont社製Nafion112を用意した。電極基材/触媒層/プロトン交換膜/触媒層/電極基材をこの順で積層し、熱プレス(温度130℃、圧力50MPa)を行うことで膜-電極複合体を作成した。

【0201】(5) 燃料電池評価

前記(4)で作成した膜-電極複合体をセパレータに挟み固体高分子型燃料電池セルを作成した。この燃料電池セルをセル温度；70℃、燃料ガス；水素、酸化ガス；

空気、ガス利用率；アノード70%/カソード40%において電流-電圧(I-V)測定を行ったところ、最高出力は、600mW/cm<sup>2</sup>であった。

【0202】実施例15

(1) 非導電性布帛の作成

PAN系耐炎化糸を3mmに裁断した。この3mmに裁断した耐炎化短繊維をPFAディスパージョン(ネオフロンディスパージョン、ダイキン工業株式会社製)に分散させた。この分散液を金網上に抄紙することにより耐炎化繊維抄紙シートを作成した。

【0203】次に、この抄紙シートを、370℃で3時間熱処理後に、ロールプレスを行い耐炎化短繊維からなる非導電性布帛を作成した。この非導電性布帛の目付は10g/m<sup>2</sup>、厚さは10μmであった。

【0204】この布帛をカーボンブラック(アセチレンブラック；電気化学工業社製デンカブラック)を分散したPVDFのN-メチルピロリドン溶液に含浸し、直ちにメタノールに浸漬することにより湿式凝固を行った。これを乾燥し、カーボンブラックが5重量%、PVDFが1重量%付着したPAN系炭素短繊維不織布からなる多孔質導電シートを作成した。この多孔質導電シートの目付は4g/m<sup>2</sup>、厚さは20μmであった。

【0205】(2) 触媒-ポリマ複合体の作成

市販のAldrich社製Nafion溶液(5重量%)5gに触媒担持カーボン(触媒；Pt、カーボン；Cabot社製Black Pearls、白金担持量；30wt%)1.0gを加えて良く攪拌して触媒-ポリマ複合体を含む分散液を調製した。

【0206】(3) 触媒層の作成

前記(1)で作成した非導電性布帛を前記(2)で作成した触媒-ポリマ複合体を含む分散液に含浸後、乾燥させて、非導電性布帛と触媒-ポリマ複合体が一体構造となった、自立可能なシートの触媒層を作成した。この触媒層は厚み25μm、白金の付き量；0.4mg/cm<sup>2</sup>、Nafionの付き量；0.32mg/cm<sup>2</sup>であった。

【0207】(4) 膜-電極複合体(MEA)の作成  
前記(3)で作成した触媒層2枚と、電極基材として撈水処理を行った炭素繊維ペーパー(東レ製TGP-H-060)2枚、プロトン交換膜としてDu Pont社製Nafion112を用意した。電極基材/触媒層/プロトン交換膜/触媒層/電極基材をこの順で積層し、熱プレス(温度130℃、圧力50MPa)を行うことで膜-電極複合体を作成した。

【0208】(5) 燃料電池評価

前記(4)で作成した膜-電極複合体をセパレータに挟み固体高分子型燃料電池セルを作成した。この燃料電池セルをセル温度；70℃、燃料ガス；水素、酸化ガス；空気、ガス利用率；アノード70%/カソード40%において電流-電圧(I-V)測定を行ったところ、最高

出力は、600mW/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0209】実施例16

##### (1) 非導電性布帛の作成

PTFE繊維(東レ製トヨフロン)を3mmに裁断した。この3mmに裁断したPTFE短繊維の半分量を磨り潰してフィブリル化し、叩解PTFE繊維を得た。3mmに裁断した短繊維PTFEと叩解PTFE繊維とをCMC水溶液に分散させた。この分散液を金網上に抄紙することによりPTFE繊維抄紙体を作成した。

【0210】次に、この抄紙体を、370℃で3時間熱処理後に延伸を行い、目付は10g/m<sup>2</sup>、厚さは10μmの非導電性布帛を作成した。

【0211】(2) 触媒-ポリマ複合体の作成  
市販のAldrich社製Nafion溶液(5重量%)を濃縮し、15重量%とした。この溶液5gに触媒担持カーボン(触媒:Pt、カーボン;Cabot社製VulcanXC-72、白金担持量;50wt%)1.88gを加えて良く攪拌して触媒-ポリマ複合体を含む分散液を調製した。

【0212】(3) 触媒層の作成  
前記(1)で作成した非導電性布帛を前記(2)で作成した触媒-ポリマ複合体を含む分散液に含浸後、直ちにメタノールに含浸して湿式凝固を行い、乾燥させ、非導電性布帛と触媒-ポリマ複合体が一体構造となり微多孔質構造を有する自立可能なシートの触媒層を作成した。この触媒層は厚み25μm、白金の付き量;0.3mg/cm<sup>2</sup>、Nafionの付き量;0.24mg/cm<sup>2</sup>であった。

【0213】(4) 膜-電極複合体(MEA)の作成  
前記(3)で作成した触媒層2枚と、電極基材として撈水処理を行った炭素繊維ペーパー(東レ製TGP-H-060)2枚、プロトン交換膜としてDu Pont社製Nafion112を用意した。電極基材/触媒層/プロトン交換膜/触媒層/電極基材をこの順で積層し、熱プレス(温度130℃、圧力50MPa)を行うことで膜-電極複合体を作成した。

##### 【0214】(5) 燃料電池評価

前記(4)で作成した膜-電極複合体をセパレータに挟み固体高分子型燃料電池セルを作成した。この燃料電池セルをセル温度;80℃、燃料ガス;水素、酸化ガス;空気、ガス利用率;アノード70%/カソード40%において電流-電圧(I-V)測定を行ったところ、最高出力は、700mW/cm<sup>2</sup>であった。

##### 【0215】

【発明の効果】本発明の触媒層により、多孔質基材上への塗布における触媒浸み込みの問題を解消し、またプロトン交換膜への塗布における膜の膨潤を回避するための煩雑な操作の問題を解消した電極が得られ、したがって、触媒の利用効率が向上し、高出力性能でかつ触媒量低減による低コスト化電極が得られる。

【0216】本発明の電極は、膜-電極複合体(MEA)に適用されるほか、通常の電気化学装置、特に固体高分子型燃料電池にも適用され、この燃料電池を用いた移動体や自動車にも適用されるものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	ターム(参考)
H01M 8/00		H01M 8/00	Z
	8/02	8/02	E
	8/10	8/10	

Fターム(参考) 4K011 AA12 AA23 AA31 AA68 BA04  
BA07 DA01  
5H018 AA06 AS01 AS02 AS03 BB00  
BB01 BB03 BB05 EE03 EE05  
EE17 EE18  
5H026 AA06 BB00 BB01 BB02 EE05  
EE18 EE19